UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 9(51)

Сентябрь 2018

Москва
2018

УДК 54+57
ББК 24+28
U55

Главный редактор:

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Члены редакционной коллегии:

Аронбаев Сергей Дмитриевич, д-р хим. наук;

Безрядин Сергей Геннадьевич, канд. хим. наук;

Борисов Иван Михайлович, д-р хим. наук;

Винокурова Наталья Владимировна – канд. биол. наук;

Гусев Николай Федорович, д-р биол. наук;

Ердаков Лев Николаевич, д-р биол. наук;

Козьминых Елена Николаевна, канд. хим. наук, д-р фарм. наук;

Кунавина Елена Александровна, канд. хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Левенец Татьяна Васильевна, канд. хим. наук;

Муковоз Пётр Петрович, канд. хим. наук;

Саттаров Венер Нуруллович, д-р биол. наук;

Сулеймен Ерлан Мэлсулы, канд. хим. наук, PhD;

Ткачева Татьяна Александровна, канд. хим. наук;

Харченко Виктория Евгеньевна, канд. биол. наук;

Яковишина Татьяна Федоровна, канд. с.-х. наук.

U55 Universum: химия и биология: научный журнал. – № 9(51). М., Изд. «МЦНО», 2018. – 44 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/nature/archive/category/9-51>

ISSN (печ.версии): 2500-1280

ISSN (эл.версии): 2311-5459

DOI: 10.32743/UniChem.2018.51.9

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 24+28

© ООО «МЦНО», 2018 г.

Содержание	
Биологические науки	4
Физико-химическая биология	4
Биохимия	4
СОСТОЯНИЕ ИММУННОЙ СИСТЕМЫ У КРЫС РАЗНОГО ВОЗРАСТА ПРИ ДЕЙСТВИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАУНДАПА Дмухальская Евгения Богдановна	4
Химические науки	7
Аналитическая химия	7
ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ПАР ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ Жураев Илхом Икромович Сманова Зулайхо Асаналиевна	7
СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ Сманова Зулайхо Асаналиевна Мадусманова Назира Кучкарбаевна	11
Коллоидная химия	14
ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТЕ НИТРИТ СОДАЛИТ Эргашев Ойбек Каримович Рахматкариева Фируза Гайратовна Абдурахмонов Элдор Баратович Мамажонов Мохфора Абдулхакимовна	14
Неорганическая химия	18
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЦЕТАТА КАЛЬЦИЯ С АЦЕТАМИДОМ Туракулов Жахонгир Улугбекович Азизов Тохир Азизович	18
ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ПРОМЫВКИ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ Реймов Каржаубай Даулетбаевич Кучаров Бахром Хайриевич Каипбергенов Атабек Тулепбергенович Эркаев Актам Улашевич Тоиров Зокир Каландарович Закиров Бахтияр Сабиржанович	25
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ Эркаев Актам Улашевич Тоиров Зокир Каландарович Закиров Бахтияр Сабиржанович Реймов Каржаубай Даулетбаевич Кучаров Бахром Хайриевич Каипбергенов Атабек Тулепбергенович	31
ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ Худойбердиев Фазлидин Исроилович	36
Химия элементоорганических соединений	39
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АРИЛИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПАРА-АМИНОФЕНОЛОМ Аскаров Ибрагим Рахмонович Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович Тулаков Нурилло Касимович Исаев Юсуп Таджимаматович	39

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

БИОХИМИЯ

СОСТОЯНИЕ ИММУННОЙ СИСТЕМЫ У КРЫС РАЗНОГО ВОЗРАСТА
ПРИ ДЕЙСТВИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАУНДАПА*Дмухальская Евгения Богдановна**канд. биол. наук, доцент ГВУЗ "Тернопольский государственный медицинский университет
имени И.Я. Горбачевского МОЗ Украины",
Украина, г. Тернополь**E-mail: dmukhalska@tdmu.edu.ua*THE STATE OF THE IMMUNE SYSTEM IN DIFFERENT AGE RATS
AFFECTED BY THE HEAVY METALS AND ROUNDUP*Yevheniya Dmukhalska**Candidate of biological sciences, PhD, associate professor
of SHEI «I.Ya. Horbachevsky Ternopil state medical university of Ministry of Health of Ukraine»,
Ukraine, Ternopil*

АННОТАЦИЯ

Опыты проводили на лабораторных нелинейных белых крысах-самцах трех возрастных групп: полового созревания, половой зрелости и старые животные, которым внутривенно в течение 30-ти суток вводили водные растворы ацетата свинца, сульфата меди и глифосата (в форме гербицида раундапа). Установлено, что у крыс при комбинированном действии глифосата (в форме раундапа), ацетата свинца, сульфата меди с возрастом увеличивается содержание циркулирующих иммунных комплексов. Под действием тяжелых металлов и раундапа концентрация иммуноглобулинов понижается в крови крыс всех возрастных групп.

ABSTRACT

The experiments were carried out on laboratory nonlinear white male rats of three age groups: puberty, mature and old animals. The rats received intragastrically for 30 days the lead acetate, copper sulfate, glyphosate (in herbicide Roundup). It has been established that the content of circulating immune complexes increases as a result of combined action of glyphosate (in form of Roundup herbicide), Lead acetate, Copper sulfate in different age rats. There was a significant decrease concentration of immunoglobulins in the blood of all age groups rats.

Ключевые слова: иммунная система, иммуноглобулины, цитокины, глифосат, ацетат свинца, сульфат меди.
Keywords: immune system, immunoglobulins, cytokines, glyphosate, lead acetate, copper sulfate.

Попадая в клетки, ионы свинца, меди (как и многих других тяжелых металлов) дезактивируют ферменты за счет связывания сульфгидрильных групп белковой составляющей ферментов и образования -S-Pb-S-, S-Cu-S- комплексов. Свинец замедляет познавательное и интеллектуальное развитие детей. Под действием свинца увеличивается кровяное давление, что вызывает сердечно-сосудистые заболевания, нарушается функционирование нервной системы, что сопровождается головной болью,

головокружением, повышенной раздражительностью, нарушением сна, ухудшением памяти, мышечной гипотонией, потливостью. Свинец может заменять кальций в костях, становясь постоянным источником отравления. Органические соединения свинца еще более токсичны. Избыточное количество меди вызывает подобные нарушения биологических функций организма человека [1, 2, 9]. Не менее токсичными являются фосфорорганические пестициды,

которые влияют на нервную мышечную и другие системы человека [3, 12].

Целью нашей работы было исследование влияния комбинированного действия ацетата свинца, сульфата меди и глифосата в форме Раундапа на иммунную систему крыс разного возраста.

Опыты проводили на лабораторных нелинейных белых крысах-самцах трех возрастных периодов: полового созревания (молодые, масса тела 70-90 г и возраст 1-3 месяцев), половозрелые (масса 170-210 г и возраст 5-8 месяцев) и старые (масса тела 250-300 г и возраст 20-24 месяцев) животные. Возраст крыс определяли по схеме В.И. Махинько и Н.Н. Никитина [7].

Интоксикацию у крыс моделировали путем однократного и раздельного ежедневного приема внутрижелудочно в течение 30 суток водных растворов ацетата свинца в дозе 11 мг/кг массы тела (1/20 LD₅₀), сульфата меди в дозе 13 мг/кг массы тела (1/20 LD₅₀), глифосата (в форме гербицида раундапа) в дозе 250 мг/кг массы тела (1/20 LD₅₀). В качестве контроля использовали intactных крыс соответствующего возраста, которым вводили питьевую водопроводную хлорированную воду.

Подопытные животные всех возрастных периодов были распределены на следующие группы: I – intactные (контрольные), II – животные, которым вводили ацетат свинца, III – сульфат меди, IV – раундап, V – животные, которым вводили все вышеперечисленные токсиканты. На 31-е сутки после последнего введения ксенобиотиков животных выводили из эксперимента в условиях тиопентал-натриевого наркоза.

Гуморальную систему иммунитета оценивали по уровню иммуноглобулинов класса IgA, IgM, IgG в сыворотке крови биохимическим методом [5].

Все подопытные крысы находились в виварии ГВУЗ “Тернопольский государственный медицинский университет имени И.Я. Горбачевского МОЗ Украины” на стандартном рационе в соответствии с санитарно-гигиеническими нормами. Все эксперименты и содержание животных проводили в соответствии с национальными (Закон Украины № 3447-IV “О защите животных от жестокого обращения”, 2006) и международными («Европейская конвенция о защите позвоночных животных, используемых для экспериментов и других научных целей», Страсбург, 1986) общими правилами и рекомендациями о гуманном обращении с лабораторными животными [4, 6, 11].

Статистическую обработку цифровых данных осуществляли с помощью программного обеспечения Excel (Microsoft, США) и Statistica 6.0 (Statsoft, США) с использованием непараметрических методов оценки полученных данных. Для всех показателей рассчитывали значение средней арифметической выборки (M), ее дисперсию и ошибку среднего (m). Достоверность различий значений между независимыми количественными величинами определяли с помощью критерия Манна-Уитни. Изменения считали статистически достоверными при $p < 0,05$ [10].

На возрастные особенности функционирования иммунной системы влияют как экзогенные, так и эндогенные факторы [8]. Нами проведены исследования по изучению влияния солей тяжелых металлов и глифосата в форме раундапа на гуморальную иммунную систему.

Результаты наших исследований показали, что с возрастом повышается концентрация циркулирующих иммунных комплексов (ЦИК) и иммуноглобулинов в сыворотке крови intactных животных (табл. 1). Так содержание ЦИК в крови взрослых крыс выше на 40 %, а старых – на 65 % по сравнению с неполовозрелыми животными. Такую тенденцию наблюдали при анализе концентрации иммуноглобулинов. Введение крысам раствора ацетата свинца привело к росту ЦИК во всех возрастных группах. Этот показатель у молодых животных вырос на 57 %, а у взрослых и старых – на 29 % и 53 %, соответственно, по сравнению с контролем. При комбинированном действии всех изученных ксенобиотиков содержание ЦИК выросло в сыворотке крови неполовозрелых животных на 96 %, половозрелых – на 42 %, старых – на 68 %.

При анализе комбинированного и раздельного влияния солей тяжелых металлов и раундапа на концентрацию иммуноглобулинов в сыворотке крови мы наблюдали уменьшение этих показателей во всех возрастных группах и при действии всех ксенобиотиков. Наименее выраженные изменения концентрации иммуноглобулинов наблюдались при действии сульфата меди, так у молодых крыс концентрация IgA составляла 85 %, IgG – 88 %, IgM – 86 % от уровня иммуноглобулинов у intactных животных. В организме взрослых крыс, получавших сульфат меди, концентрация иммуноглобулинов снизилась на 5-7 %, а у старых крыс концентрация IgA изменилась на 23 %, IgG – на 11 %, IgM – на 27 % в сравнении с контролем.

При использовании как ксенобиотика раундапа, мы наблюдали более значительные изменения концентрации иммуноглобулинов в сыворотке крови молодых и старых крыс в сравнении с взрослыми животными. Так в сыворотке крови молодых и старых животных концентрация IgA и IgM составляла 80 %, а IgG – 72 % и 79 % соответственно, от уровня иммуноглобулинов intactных животных. Это можно объяснить тем, что у молодых крыс еще не сформирована окончательно иммунная система, а у старых животных наблюдается дисфункция иммунитета [5].

При комбинированном действии раундапа, сульфата меди и ацетата цинка концентрация иммуноглобулинов в сыворотке крови молодых крыс снизилась на 38% для IgA, на 32 % для IgG, на 25 % для IgM.

Анализируя данные наших исследований можно считать, что использованные токсиканты подавляют функцию клеточного звена иммунитета у животных всех возрастов, особенно – у животных молодого возраста, у которых еще недостаточно сформирована иммунная система.

Таблица 1.

Показатели гуморального иммунитета в сыворотке крови крыс разного возраста при действии ацетата свинца, сульфата меди, глифосата и их сочетания ($M \pm m$; $n=10$)

Возраст	Показатель	Группы животных, крысы				
		Интактные	CuSO ₄	(CH ₃ COO) ₂ Pb	Раундап	Комбинированное действие
Неполовозрелые	ЦИК у.о./л	33,6±2,1	42,3±2,4*	52,9±2,5*	56,8±2,8*	65,8±2,4*
	IgA, г/л	1,13±0,04	0,97±0,01*	0,84±0,02	0,90±0,02*	0,70±0,01*
	IgG, г/л	4,19±0,09	3,70±0,09	3,00±0,04*	3,56±0,02*	2,85±0,03*
	IgM, г/л	8,58±0,08	7,41±0,09	7,05±0,10*	7,01±0,01*	6,64±0,07*
Половозрелые	ЦИК у.о./л	47,1±2,0	51,3±1,7*	60,6±2,3*	61,2±2,3*	66,8±3,4*
	IgA, г/л	2,04±0,03*	1,95±0,01*	1,90±0,02*	1,91±0,02*	1,84±0,02*
	IgG, г/л	5,41±0,08	5,03±0,09	4,74±0,04	4,73±0,05	4,28±0,05
	IgM, г/л	9,82±0,10	9,04±0,08	8,02±0,14*	8,48±0,10	7,94±0,12*
Старые	ЦИК у.о./л	55,7±2,0	75,5±3,2*	85,1±2,5*	81,2±2,8	93,3±2,8*
	IgA, г/л	2,89±0,04	2,24±0,03*	2,01±0,02	2,30±0,02	1,92±0,02*
	IgG, г/л	6,08±0,02	5,42±0,08	4,81±0,08*	5,72±0,09	4,27±0,07*
	IgM, г/л	10,67±0,11	9,05±0,10	7,74±0,10	8,58±0,11	7,21±0,10

Примечание: * – достоверные отличия показателей от интактных животных ($p < 0,05$).

По результатам проведенных исследований установлены иммунологические изменения в организме животных всех возрастных групп при действии солей

тяжелых металлов и фосфорорганического пестицида раундапа.

Список литературы:

1. Балан Г.М., Юрченко И.В., Игнатенко Л.В. К клинике и лечению неврологических и абдоминальных нарушений при хронической свинцовой интоксикации // Совр. пробл. токсикол. – 2003. – № 4. – С. 50-56.
2. Гнатейко О. З., Лук'яненко Н. С. Екогенетичні аспекти патології людини, спричиненої впливом шкідливих факторів зовнішнього середовища // Здоров'я ребенка. – 2007. – № 6 (9). – С. 82-87.
3. Дополнения до переліку пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. – Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, Київ. – 2009. – 304 с.
4. Закон України "Про захист тварин від жорстокого поводження" від 21.02.2006 р., № 3447.
5. Кишкун А.А. Иммунологические исследования и методы диагностики инфекционных заболеваний в клинической практике. – М: МИА, 2009. – 712 с.
6. Кожем'якіна Ю.М., Хромова О.С., Філоненко М.А. Науково-практичні рекомендації з утримання лабораторних тварин та робота з ними. – К.: Авіцена, 2002. – 156 с.
7. Махинько В.И., Никитин В.Н. Константы роста и функциональные периоды развития в постнатальной жизни белых крыс // Молекулярные и физиологические механизмы возрастного развития. – Киев, 1975. – С. 308-326.
8. Система цитокинов. Теоретические и клинические аспекты. / Под ред. акад. РАМН В.А. Козлова и д.м.н. С.В. Сенникова. – Новосибирск: Наука, 2004. – 344 с.
9. Трахтенберг И. М. Книга о ядах и отравлениях. – К.: Наукова думка, 2000. – 366 с.
10. Cotton S. Soundbite molecules // Education in Chemistry. – 2005. – Vol. 42. – № 2. – P. 34.
11. European convention for the protection of vertebrate animals used for experimental and other scientific purposes. – Council of Europe. Strasbourg, 1986. – № 123. – 52 p.
12. Rosner B. Fundamentals of biostatistics. – Boston, USA, 2010. – 859 p.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИММОБИЛИЗОВАННЫЙ ПАР ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Жураев Илхом Икромович

преподаватель кафедры химии Навоинского горного института, соискатель химического факультета НУУз,
Республика Узбекистан, г. Новои
E-mail: kimyo8585@mail.ru

Сманова Зулайхо Асаналиевна

зав. каф. Национального Университета Узбекистана химического факультета кафедры аналитической химии,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

CUPPER DETERMINATION BY EKSPRESS - IMMOBILIZED PAR

Ithom Juraev

Lecturer, Navoi State Politechnic institut, Degree-seeking student, Chemistry Department, National University
of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Navoiy

Zulakho Smanova

professor faculty of chemistry, National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Исследована возможность иммобилизации на волокнистых сорбентах реагента ПАР. Определены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования ионов меди (II) с иммобилизованным реагентом. Разработан чувствительный слой оптического сенсора для определения меди (II) в различных образцах воды.

ABSTRACT

Possibility of cupper immobilization on the fibrous sorbents has been investigated and optimal conditions of this process were determined. A sensitive layer of optical sensor for cupper determination in different samples of water has been proposed.

Ключевая слова: медь, иммобилизация, 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин 3,6-дисульфокислый натрий.

Keywords: cupper, immobilization, 1-(2-piridilazo)-2-oxynaphtaline 3,6-disulfoacide sodium.

Как известно [8], промышленные предприятия и транспорт интенсивно загрязняют тяжёлыми и токсичными металлами (ТТМ) окружающую нас среду. Metallургические предприятия ежегодно выбрасывают на поверхность земли огромное количество различных мутагенов, канцерогенов, ТТМ и их соединений. В настоящее время сжигается до 5 млрд. тонн горючих ископаемых. Почти все металлы можно найти в золе угля и нефти в концентрациях, экономически оправданных извлечение из неё элементов. Одним из распространённых видов антропогенных загрязнителей является поступление в почву ТТМ [1].

Актуальность и важность поднятой в работе проблемы заключается в поступлении экотоксикантов в организм человека по схеме: почва – растение – человек – окружающая среда [12].

Современные требования, предъявляемые к анализу объектов окружающей среды, предусматривают разработку новых высокочувствительных и экспрессных методов определения токсичных металлов. Многокомпонентность объектов анализа, низкие концентрации металлических загрязнителей в рамках решения такого рода задач, обуславливают необ-

ходимость использования комбинированных методов анализа, включающих также и стадию концентрирования [11].

В течение многих лет на кафедре аналитической химии проводятся исследования по определению металлов с помощью иммобилизованных на полимерные носители органических реагентов [6]. Для детектирования полученных на носителе комплексов используют спектроскопию отражения, спектрофотометрию, визуальную колориметрию и др. [13].

Одним из перспективных методов определения металлов в сложных по природе объектах является сорбционно-фотометрический метод анализа, позволяющий совмещать концентрирование металлов с последующим их определением на твердой матрице [9], что и было использовано в данном сообщении для определения ионов меди.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Стандартный раствор меди готовили растворением соответствующей соли меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в бидистиллированной воде, титр которого составил $T=1,0$ мг/мл [8].

Раствор органического реагента – 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин 3,6-дисульфокислый натрий (ПАР-соль) был приготовлен растворением необходимой навески препарата в бидистиллированной воде, концентрация которого была равна $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Буферные растворы готовили из соответствующих солей и кислот квалификации х.ч. [5]. Соли металлов и другие реагенты имели квалификацию х.ч.

или ч.д.а. и дополнительной очистке не подвергались, а их разбавленные растворы готовили разбавлением исходных бидистиллятом перед началом выполнения эксперимента.

Кислотность и основность растворов регулировали ацетатно-аммиачными буферными растворами, pH растворов измеряли на иономере И-130 и pH метр pH/ mV/ TEMP Meter P25 Eco Met Корейского производства. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-46, КФК-2, а спектр отражения на двухлучевом регистрирующем спектрофотометре UV-Vis SPECORD M-40.

В качестве носителя использовали волокнистый материал, синтезированный по методике [7]. Полиакрилонитрильный сорбент (СМА-1) использовали в форме диска диаметром 2 см и массой 20-30 мг. Промывали его смесью 50 мл 0,1 М HCl и 10 мл ацетона, затем погружали на 10 мин. в 10 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора органического реагента, после этого иммобилизованный сорбент хранили в чашках Петри во влажном состоянии. Содержание реагента в сорбенте устанавливали спектрофотометрически по изменению оптической плотности исходного раствора реагента при 440 нм до и после иммобилизации.

Характеристики иммобилизованного реагента определяли в статическом режиме. Носители помещали в стакан с исследуемым раствором и при небольшом слабом перемешивании выдерживали определенное время. Аналитическим сигналом служило изменение коэффициента диффузного отражения дисков ИМПАР с ионами меди при 540 нм (табл.1).

Таблица 1.

Спектрофотометрические характеристики ИМПАР

$\lambda_R, \text{нм}$	$\lambda_{MeR}, \text{нм}$	Me:R	pH	Время иммобилизации, мин.	Концентрация реагента на носителе, М
440	540	1:1	2,5-3,5	8	$1,0 \cdot 10^{-4}$

В работе был использован сорбент двух типов, исходный (бежевого цвета) и иммобилизованный реагентами (окрашенный). Изменение окраски вследствие комплексообразования на твердой фазе детектируется как инструментальным способом, так и визуально.

Обсуждение полученных результатов

В качестве носителя для иммобилизации 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафталин 3,6-дисульфокислого натрия опробованы различные полимерные носители

на основе полиакрилонитрила (синтезированные на кафедре химии полимеров НУУз), модифицированные гидроксиламином (МХ-1 и СМА-1), гексаметилендиамином (СМА-2), этилендиамином (СМА-3). Установлено, что максимальный аналитический сигнал получается при иммобилизации реагента на сорбенте СМА-1. Поэтому для дальнейших исследований выбрана система полиакрилонитрильное волокно СМА-1: ПАР (табл.2).

Таблица 2.

Выбор сорбента для иммобилизации органического реагента

Сорбент	ΔR	Сорбент	ΔR
Анионит ТМ (АН-1)	0,35	МХ-1	0,39
		КУ-28	0,23
СМА-2	0,41	Нитрон	0,31
ПАН КДМ	0,40	СМА-1	0,33

Волокно СМА-1 получено действием гидроксиламина сернокислого в присутствии гидразина на полиакрилонитрильное (ПАН) волокно [3]. Полученный модифицированный полимер не растворяется в

органических растворителях ПАН, что свидетельствует о достаточно хорошей сшивке гидразином. Степень превращения оценивали определением СОЕ образцов по хлористоводородной кислоте, СОЕ для СМА-1 достигает 3,5-5,5 мг-экв/г.

В ИК-спектрах исследованных органических реагентов имеется ряд характерных полос, соответствующих их ФАГ. В спектрах ПАР-соли проявляются полосы в областях $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, $1500\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и $800\text{--}1030\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям OH , =NH , N=N - и SO_3H [2].

При иммобилизации же органических реагентов на поверхности сорбентов в их ИК-спектрах происходит значительное изменение в соответствии с составом и структурой нанесенных веществ. В спектре иммобилизованной системы СМА-2-ПАР наблюдаются смещения полос в области 3448 , 2855 , 1648 , 1138 см^{-1} , соответствующих NH_2 , OH , COOH и SO_3H группам. очевидно, что сульфогруппы реагента вступают в реакцию с ионизированной аминогруппой сорбента по схеме:

где Р- полимерный фрагмент, R- SO_3Na - исследуемый реагент.

Полосы поглощения в области 2928 см^{-1} свидетельствуют об образовании межмолекулярных водородных связей. При комплексообразовании меди с ИМПАР смещение полос поглощения происходит в области $1580\text{--}1600$, 3200 и 1226 см^{-1} ($\Delta\nu=14\text{--}30\text{ см}^{-1}$) и появляется новая полоса поглощения в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$, характерная для связи O-Me [10].

Для установления возможности сорбционно-фотометрического метода определения меди к анализу реальных объектов были составлены сложные модельные смеси разных сочетаний, имитирующие различные по природе воды. Некоторые из полученных нами данных по определению меди в искусственных смесях представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты сорбционно-фотометрического определения меди в сложных модельных смесях ($P=0,95$; $n=5$)

Состав анализируемой смеси, мкг	Найдено Cu, мкг ($\bar{x} \pm \Delta X$)	S	S _r
Cu(10,0)+Co(10,0);	$10,01 \pm 0,35$	0,01	0,03
Cu(1,0)+Pb(2,0)+Zn(15,0);	$0,94 \pm 0,09$	0,08	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Fe(4,0);	$1,96 \pm 0,18$	0,16	0,08
Cu(2,0)+Pb(1,0)+Cr(1,0);	$2,04 \pm 0,21$	0,19	0,10
Cu(1,0)+Pb(1,0)+Fe(13,0)+Cr(10,0);	$1,04 \pm 0,12$	0,11	0,11
Cu(5,0)+Pb(3,0)+Fe(15,0)+Mn(10,0);	$4,88 \pm 0,68$	0,59	0,12
Cu(3,0)+Pb(0,5)+Cd(2,0)+Cr(10,0)+Fe(30,0);	$3,12 \pm 0,63$	0,55	0,17
Cu(10,0)+Fe(5,0)+Zn(15,0)+Co(2,0)+Al(10,0)+Ni(10,0).	$9,82 \pm 0,13$	0,25	0,14

Как видно из данных таблицы, сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием иммобилизованных реагентов в модельных бинарных, тройных и более сложных смесях вполне возможно, причем относительное стандартное отклонение (S_r), не превышает 0,17, что свидетельствует о хорошей правильности и воспроизводимости разработанных методик.

На основе полученных нами данных разработаны методики определения меди с помощью иммобилизованных ОР в различных водах. Предлагаемые методики выгодно отличаются от таковых, проведенных в растворе; поскольку они значительно расширяют интервал кислотности комплексообразования, повышают чувствительность определения за счёт концентрирования и значительно улучшают избирательность.

Список литературы:

- Амелин В.Г., Третьяков А.В. Ткани из искусственных и натуральных волокон с иммобилизованными реагентами в химических тест-методах анализа // Журн. аналит. Химии, 2006. - Т.61, №4. - С. 430-435.
- Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир 1971. - 318 с.
- Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш.шк., 1971. - С.214-234.
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия. 1962. - С. 213-214.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. С. 230-238.
- Мулдахметов З.М., Сманова З.А. Иммобилизованный на полимерные материалы аналитический реагент ААНС-2,6 для экспрессного определения ртути // Известия НАН РК. Серия химическая, 2009. - №5. - С.51-54.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. - С.198-208.
- Поляков Е.В., Егоров Ю.В. Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах // Успехи химии. - М., 2003. - № 11. - С.1103 – 1114.
- Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры для анализа жидкостей // Росс. хим. журн., 2008. - Т.ЛII, №2. - С.7-17.

10. Сманова З.А. Применение ИК-спектроскопии для определения механизма иммобилизации реагентов трифенилметанового ряда // III-Международная конференция по молекулярной спектроскопии. Самарканд, 2006. - с.96-97.
11. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение ртути с помощью 1-(5-метил-2-пиридилазо-)-5-диэтиламинофенола// С.-Петербург. Химическая промышленность, 2009. - Т.86, №4. - С.207-210.
12. Smanova Z.A., Gafurova D.A., Savchikov A.V. Disodium 1-(2-Pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An Immobilized Reagent for Iron(III) Determination // Russian Journal of General chemistry, 2011. - Vol.81, N4.- p.739-742.
13. Smanova Z.A., Nurmukhammadov J., Tojimukhamedov H., Inatova M.S. Synthesis new nitrosonaphtols and their application in analytical chemistry // The Advanced Science Open Access Journal. Chemical Engineering, 2013. - V.13-18.1, N312. - P. 32.

СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (II) ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

Сманова Зулайхо Асаналиевна

профессор кафедры аналитической химии
химического факультета Национального университета Узбекистана,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: smanova.chem@mail.ru

Мадусманова Назира Кучкарбаевна

преподаватель кафедры химической технологии факультета энергетики и машиностроения
Алмалыкского филиала Ташкентского политехнического университета, соискатель НУУЗ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: nazira.imomova@mail.ru

SORPTION-SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF IRON IONS (II) BY IMMOBILIZE NITROSO COMPOUNDS

Smanova Zulaykho

Doctor of Chemistry, Professor, Head of Analytical Chemistry Chair, Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

Madusmanova Nazira

Lecturer, Tashkent State Polytechnic University, Degree-seeking student, Chemistry Department,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

2-нитрозо-5-метоксифенол и 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегид использованы в качестве аналитического реагента на ионы железа (II). Показана возможность их использования для иммобилизации на волокнистых носителях и применения в качестве специфического аналитического реагента для определения ионов металлов, в частности для определения ионов железа. Предложена простая, экспрессная методика определения железа (II) с помощью 2-нитрозо-5-метоксифенола. Реагенты взаимодействуют с железом в соотношении 1:1. Найдены оптимальные условия иммобилизации и комплексообразования. Найдены физико-химические свойства, результаты обработаны методом математической статистики и приведены данные по применению в анализе.

ABSTRACT

Their structure was studied by the methods of PMR and IR spectroscopy. It is shown that it can be used for immobilization on fibrous carriers and as a specific analytical reagent for the determination of metal ions, in particular for the determination of iron ions. A method for the determination of iron (II) in wastewater is proposed. The simple and express method of photometric determination iron(II) by using of 2-nitroso-5-metoxifenol was proposed. It was show, that reagent interacts with iron(II) and forms the complex of composition 1:1. Optimal conditions of iron(II) determination were determines. Physico-chemicals parameters, obtained statistical results are presented. The developed method was used, to for analysis of iron(II) in industrial sam.

Ключевые слова: аналитический реагент, 2-нитрозо-5-метоксифенол, 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталальдегид, иммобилизация, сорбционная спектроскопия, ионы железа (II).

Keywords: analytical reagent, 2-nitroso-5-metoxyphehol, 2-hydroxy-3-nitroso-1-naphtaldehyde, immobilization, iron (II).

Возможность избирательного извлечения ионов, высокий коэффициент распределения при сорбции, хорошие кинетические характеристики сорбентов дают возможность успешно применять комплексообразующие сорбенты для концентрирования ионов отдельных элементов из растворов сложного состава, в

том числе для извлечения из большого объема. Это позволяет снизить предел обнаружения, устраним влияние матрицы, упростить градуировку, сделать методики анализов более простыми и быстрыми [1;8;9]. В настоящее время чаще стали использовать

сорбенты с иммобилизованными на них различными органическими реагентами [3 - 4].

Целью данной работы является исследование новых органических реагентов на основе производных нитрозоафтолов, улучшение с их помощью метрологических характеристик оптических методик определения железа, иммобилизацией на волокнистых носителях и разработка на основе этих методик определения железа в различных природных объектах.

Методика проведения иммобилизации на полимерные волокнистые сорбенты, модифицированные гексаметилендиаминном, обладающих хорошими кинетическими и ионообменными характеристиками описана в [5;6].

Обсуждение результатов

Синтезированы реагенты на основе нитрозофенолов: 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафтаальдегид (ГННА), 2-нитрозо-5-метоксифенол (ИМФ), которые избирательно взаимодействуют с ионами железа (II, III), меди и кобальта [7].

Подбором оптимальных условий иммобилизации нитрозоафтола на полиакрилонитрильной матрице сохранены специфические аналитические свойства реагента. По данным ИК- и электронной спектроскопии установлены функционально-аналитических групп (ФАГ), реагирующие с ионами железа на носителе. Исследование электронных спектров иммобилизованных реагентов и исходных органических реагентов показало, что функционально-активные группы, ответственные за комплексообразование в иммобилизованном и нативном реагенте аналогичны, что указывает на то, что структура

реагента сохраняется и в иммобилизованном состоянии.

Полученные экспериментальные данные показывают, что реакции комплексообразования отличаются достаточной контрастностью ($\Delta\lambda=100-190$ нм). Сравнены их аналитические характеристики в растворе и на носителе. Отмечено улучшение метрологических параметров и аналитических характеристик методик с использованием ИМОП по сравнению с аналогичными реакциями, проводимыми в обычном фотометрическом варианте. Найдено, что оптимальное pH среды на носителе смещается на 1-3 единицы в кислую область, что способствует увеличению избирательности определения металлов.

Увеличение избирательности при использовании иммобилизованных органических реагентов объясняется тем, что при комплексообразовании на твердой фазе более высоки требования к конфигурации и устойчивости полученных комплексов, образуемых различными ионами.

Были проведены эксперименты по установлению возможности определения ионов металлов из различных объемов и природы растворов в динамических условиях.

При использовании ИМОП по сравнению с обычным фотометрическим вариантом при определении железа наблюдается увеличение прочности образуемых комплексов (сдвиг pH в более кислую область), смещение интервала определяемых концентраций на порядок для исследованных ИМОП.

Таблица 1.

Результаты определения металлов с помощью иммобилизованных органических реагентов из различных объемов ($C_{Me}=10,0$ мкг)

$V, \text{см}^3$	ИМНМФ – Fe			ИМГННА- Fe		
	F(ΔR)	Найдено, мкг	Кэф. конц	F(ΔR)	Найдено, мкг	Кэф. конц
25	5,704	10,05	100,5	15,120	9,98	99,8
50	5,700	10,25	102,5	15,125	9,95	99,5
100	5,794	10,02	100,2	15,405	9,97	99,7
200	5,794	10,22	102,2	15,405	9,97	99,7
250	5,886	9,95	99,5	15,681	9,75	97,5
500	6,187	9,55	95,5	18,321	9,25	92,5

Из данных табл. видно, что при определении ионов металлов из различных объемов полученные аналитические сигналы достаточно приемлемы и надёжны. На основе полученных результатов, можно сделать вывод, что возможно концентрирование и при этом его коэффициент концентрирования составляет более 90 %.

При использовании 1М раствора азотной кислоты вместе с ионами железа с поверхности носителя десорбируется и реагент. При исследовании процесса сорбция – десорбция было найдено, что молекулы реагента остаются закрепленными на носителе и при действии 1М раствора соляной

кислоты не удаляются с его поверхности. Поэтому возможно многократное использование сорбента. Иммобилизованный реагент не теряет своих сорбционных характеристик по отношению к иону железа при проведении восьми циклов: иммобилизованный на полимерный носитель реагент – сорбция ионов железа в динамическом режиме – десорбция 1М раствором азотной кислоты – промывка сорбента дистиллированной водой. После десорбции реагента поверхность носителя может быть иммобилизована другими производными нитрозоафтолов.

Таблица 2.

Влияние цикла регенерации на ДОЕ ИМОР по иону железа

ДОЕ, мг/г	До регенерации	После регенерации 0,1Н водным раствором азотной кислоты						
		1	2	3	4	5	6	8
по железу	380	378	370	365	364	365	360	360

Как видно из данных в таблице 2 при проведении восьмикратного процесса сорбции-десорбции ДОЕ сорбента изменялась лишь на 5,3 %.

Таким образом, синтезированные реагенты селективны к иону железа (II), простота и скорость концентрирования в сочетании с инструментальными методами определения без десорбции металла прямо на поверхности твердого волокнистого сор-

бента обуславливают экспрессность анализов и возможность их использования в практике химического анализа при определении ионов железа (II) в различных объектах. Правильность результатов определения железа в реальных образцах вод подтверждена методом «введено-найденно», методом добавок, атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным методами.

Список литературы:

1. Брыкина Г.Д., Диденко Т.Е., Агапова Г.Ф. Определение микроколичеств меди и палладия методом производной твердофазной спектрофотометрии в присутствии ПАВ // Журн. аналит. химии. -1988. - Т. 43, № 12. - с.2195-2199.
2. Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Белявская Т.А. Сорбция ионов меди и никеля анионообменником АВ-17х8, модифицированным солью 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-1,3-дисульфокислоты // Журн. аналит. химии. - 1982. - Т. 36, № 12. - с. 2361-2364.
3. Иванов В.М., Полянсков Р.А., Седова А.А. Сорбция меди(II) висмутолом 1, иммобилизованным на природном цеолите // Вест. Моск. ун-та. - Сер.2. - Химия. - 2005. - Т.46, №1. - С.61-65.
4. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В., Пуганова Е.А., Золотов Ю.А. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди(II) и железа(III) в растворах // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т.55, №.5 - С.539-545.
5. Мусаев У.Н., Мухамедиев М.Г., Икрамова М.Э. // Научный вестник НамГУ. - 2001. - №2. - С.117.
6. Сманова З.А. Мадусманова Н.К., Таджимухамедов Х.С. // Универсиум. 2018. - №2. - с.48-53.
7. Сманова З.А. Сорбционно-фотометрическое определение меди на поверхности полимерного носителя // Вестник НУУз, Ташкент, 2010.- №3.- С. 97-102.
8. Тихомирова Т.И., Кузнецов М.В., Фадеева В.И., Иванов В.М. Сорбционно-спектроскопическое определение меди, ртути и аминов с использованием химически модифицированных кремнеземов // Журн. аналит. химии. - 2000. - Т.55, №.8. - С. 816-820.
9. Швеева О.П., Щербинина Н.И., Мясоедова Г.М., Сорчан А.М., Сенявин М.М., Саввин С.Б. Концентрирование и разделение элементов на хелатных сорбентах. Выбор условий концентрирования меди и серебра из солевых растворов // Журн. аналит. химии. -1983.-Т. 38, № 2. - с. 221-226.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТЕ
НИТРИТ СОДАЛИТ****Эргашев Ойбек Каримович**

канд. хим. наук, Наманганский инженерно-технологический институт Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: oybek_0701@bk.ru

Рахматкариева Фируза Гайратовна

канд. хим. наук, старший научный сотрудник, лаборатории «Металлургические процессы и материалы»
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: rakhfi@yandex.com

Абдурахмонов Элдор Баратович

мл. науч. сотрудник лаборатории «Металлургические процессы и материалы»,
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: eldor8501@mail.ru

Мамажонова Мохфора Абдулхакимовна

мл. науч. сотрудник, Наманганский инженерно-технологический институт Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: oybek_0701@bk.ru

ION-MOLEKULAR COMPLEXES IN NANOSTRUCTURED ZEOLITE NITRITE SODALITE**Oybek Ergashev**

PhD, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Namangan

Rakhmatkarieva Firuza Gairatovna

PhD, senior researcher, «metallurgical processes and materials» laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy Science,
Uzbekistan, Tashkent

Eldor Abdurahmanov

Junior scientific fellow of «metallurgical processes and materials» laboratory of Institute of General and Inorganic
Chemistry, Uzbek Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Mohfora Mamajonova

Junior scientific fellow of, Namangan Institute of Engineering and Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Наблюдается повышенный интерес к цеолитовым молекулярным ситам. Среди них выделяется синтетический цеолит нитрит содалит в качестве осушителя. Целью работы было установить стехиометрическую зависимость между прецизионными калориметрическими данными дифференциальных теплот адсорбции пробной молекулы воды на энергетически однородных (катионы) центрах, расположенных на однотипных кристаллографических позициях цеолита содалит (NaNO_2) и числом адсорбированных на этих центрах молекул

воды. Теплота адсорбции воды в цеолитах нитрит содалит имеют ступенчатый вид, где каждая ступень стехиометрически отражает формирование одно-, и многомерных адсорбционных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$ в матрице цеолитов нитрит содалит.

ABSTRACT

There is a rising interest to zeolites' molecular sieves. Among them, the synthetic zeolite nitrite sodalite is marked out as an effective dryer. The aim of work was to set a stoichiometric dependence between precise calorimetric data of differential heats of adsorption of trial molecule of water on the energetically homogeneous (cations) centers located on the same type crystallographic positions of nitrite sodalite zeolite and number adsorbed on these centers water molecules.

Heats of adsorption of water in nitrite sodalite zeolite have a step wise appearance, where every step stoichiometrically reflects forming one-, and multidimensional $(\text{H}_2\text{O})_n/\text{Na}^+$ adsorption clusters in the matrix of nitrite sodalite zeolite.

Ключевые слова: нитрит содалит, цеолиты, вода, ион-молекулярные комплексы, изотерма, дифференциальные теплоты и энтропия адсорбции.

Keywords: nitrite sodalite, zeolites, water, ion-molecular complexes, isotherms, differential heats and entropies of adsorption.

Включения солей и других твердых частиц в пористые кристаллические материалы с полостями нанометрического размера являются предметом особого интереса в исследовании материалов с новыми оптическими, электрическими и каталитическими свойствами. В последние годы содалит с включениями различных солей был многократно исследован различными структурно-чувствительными методами [4;5]. Намного меньше внимания было уделено калориметрическим исследованиям этих систем.

Целью работы было установление стехиометрической зависимости между прецизионными калориметрическими данными теплот гидратации пробной молекулы воды с катионами, расположенными на однотипных кристаллографических позициях нитрит содалита и числом адсорбированных на катионах молекул воды. Анион нитрита с локализованным в центре полости атомом азота демонстрирует 12-кратный ориентационный беспорядок в пределах $[4^66^8]$ -содалитовой полости, который также воздействует на координацию кислорода к атомам натрия [3].

Результаты и обсуждение. По предыдущим нашим данным известно, что, нитрит содалит Na^+ и Al^{+3} даёт завышенную теплоту, чем гидросодалит. Молекула воды относительно маленькая по размеру и поэтому она адсорбируется на Na^+ и Al^{+3} по отдельности. Si-OH может участвовать не только в конце,

но и в начале процесса адсорбции в паре с Na^+ . В нитрит содалите бидентатный лиганд $\text{Na}^+ \cdots \text{O} \cdots \text{Al}^{+3}$. Конформацию и локализацию катионов в структуре цеолита диктуют катионы. А на внешней поверхности еще катион натрия, ионы Al^{+3} и может быть Si-OH. При расколе Al остается на одной плоскости а на другой $\text{O}+\text{H} \rightarrow \text{Si-OH}$. Поэтому на 24R будет 2Al, один Si-OH и 2Si-OH. Всего 3Si-OH // 2 Al – 4Na на полость [5]. В отличие от базового содалита в нитрит содалите при адсорбции участвуют только 2 катиона на полость и поэтому мы имеем только 4 ступени соответствующие адсорбции двух молекул воды со стороны двух полостей, высокоэнергетических и низкоэнергетических.

На рисунке 1 в соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот гидратации (Q_d) нитрит содалита приведены данные кривой, которая поделена на 4 секции одинаковой протяженности (по 322 мкмоль/г), обусловленной адсорбцией воды на катионах Na^+ . В соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот кривая мольной дифференциальной энтропии гидратации (ΔS_d) имеет волнообразный вид, где в каждой ступеньке кривой Q_d соответствует порционная энтропия адсорбции (рис.3). В целом ΔS_d расположена ниже энтропии жидкой воды.

Рисунок 1. Дифференциальные теплоты адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К.
 Горизонтальная пунктирная линия – теплота конденсации вода при 303 К

На рисунке 1 также представлены данные о дифференциальных теплота адсорбции (Q_d) воды в нитрит содалита при 303K. Прерывистая линия - теплота конденсации воды при 303K ($\Delta H_v = 43,5$ кДж/моль). Для содалита (NaNO_2) Q_d начинается с $\sim 77,20$ кДж/моль и уменьшается до 65,20 кДж/моль при 322 мкмоль/г. Вторая ступень в интервале от 322,58 до 644,6 мкмоль/г снижается от 65,20 до 52,06 кДж/моль. Далее третья ступень в интервале от 644,6 до 966,00 мкмоль/г снижается от 52,06 до 46,71 кДж/моль, четвертая ступень в интервале от 966,00 до 1271,93 мкмоль/г на уровне $\sim 46,71$ кДж/моль, которая затем линейно снижается до 44,47 кДж/моль. Ещё последняя ступень на 80 мкмоль/г, которая составляет $\frac{1}{4}$ часть предыдущих, начинается с 44,47 кДж/моль и равняется теплоте конденсации воды (43,5 кДж/моль при 303K). Последняя наименьшая ступень между полуполостью указывает на адсорбцию воды на катион натрия.

Рисунок 2. Изотерма адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К.

△- экспериментальные данные;
 ▲- рассчитанные с помощью ТОЗМ

На рисунке 2 изображена изотерма адсорбции (a) воды в нитрит содалите при 303K, простирающаяся до $\sim 10^{-6}$ относительного давления p/p^0 (p^0 давления

пара воды, $p^0(303\text{K}) = 4,42$ кПа). Адсорбированное количество выражено в единицах H_2O на мкмоль/г. Изотерма адсорбции воды в содалит (NaNO_2) вначале проходит наклонно до $a \sim 435$ мкмоль/г, затем вогнутая до ~ 645 мкмоль/г, после чего линейно растет до ~ 1289 мкмоль/г, после легкого перегиба продолжает расти до ~ 1386 мкмоль/г. Изотерма адсорбции воды в цеолите нитрит содалита (рис.2) от нулевого заполнения и до насыщения удовлетворительно описывается трехчленным уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [7,8,9].

$$a = 3,8 \exp[-(A/25,83)^3] + 9,65 \exp[-A/3,6]^1 + 3,15 \exp[-A/0,07]^1,$$

где: a - адсорбция в микропорах мкмоль/г, а $A = RT \ln(P^0/P)$ - работа переноса 1 мкмоль пара с поверхности (давление P^0) в равновесную газовую фазу (давление P), является адсорбционной энергией в кДж/моль.

В случае нитрит содалита мы наблюдаем адсорбцию на внешней поверхности кристаллов т.е. в полуполостях.

В каждой полуполости по 2 катиона, значит в 2-х полуполостях или формально в одной полости 4 катиона. 4 ступени - это адсорбция на каждой из 4-х катионов Na. Всего на полость формально 4 катиона Na.

В случае йодид содалита тоже самое, но в отличие нитрит содалита эта поверхность дефектная и на ней присутствует структура, содержащая еще один центр (может быть катион). Содалит содержит 3 катиона на полость а в случае нитрита 4 катиона на полость. Нитрит без включений показывает 4 катиона. Йодид дефектный или с включениями содалитовой полости и абсорбирует H_2O вдвое больше, чем нитрит содалит. Нитрит содалита чистый и показывает 4 катиона как в гидросодалите, так и йодид содалите. 2 молекулы воды имеют линейный комплекс.

В соответствии со ступенчатой кривой дифференциальных теплот адсорбции воды в молекулярном сите нитрит содалита проведем молекулярно-структурные и термодинамические корреляции адсорбционных свойств адсорбента.

Рисунок 3. Дифференциальные энтропии адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К.
 Горизонтальная штриховая линия – среднемольная интегральная энтропия

При синтезе содалит (NaNO_2) использован гидротермальный метод [3;10]. В литературе [5] описывается 4 H_2O внутри, а остальные две молекулы снаружи полости содалита. По полученным нашим результатам в содалите адсорбируется 13 ммоль/г воды, в нитрит содалите 1,3 ммоль/г H_2O в 10 раз меньше первого, что соответствует 5,4 внутри и 0,6 снаружи.

На рисунке 3 представлена молярная дифференциальная энтропия адсорбции (ΔS_d) воды в цеолитах нитрит содалит. За нуль принята энтропия жидкой воды. В целом кривые ΔS_d расположены ниже энтропии жидкой воды, за исключением небольшого участка в интервале a от 0 до 82,47 ммоль/г воды у цеолита нитрит содалит. В соответствии с формой кривой дифференциальных теплот адсорбции, энтропия адсорбции воды на нитрит содалит, начиная с 4,13 Дж/моль*К, плавно и волнообразно понижается до -44,83 Дж/моль*К при 534,11 ммоль/г, затем быстро растет до -15,30 Дж/моль*К при 670,74 ммоль/г, после чего также волнообразно растет до насыщения цеолит нитрит содалита водой. Подвижность молекул воды в матрице нитрит содалита, где то между подвижностью жидкой воды и льда.

На рисунке 4 представлена кривая зависимости времени установления адсорбционного равновесия (τ) от адсорбции воды. Для нитрит содалита, начиная с через максимум ~6,3 часов, кривая уменьшается волнообразно до 2 часов при 1376,35 ммоль/г.

Рисунок 4. Время установления адсорбционного равновесия в зависимости от величины адсорбции воды в нитрит содалите при 303 К.

При рассмотрении в деталях кривой времени установления адсорбционного равновесия τ можно наблюдать, что область медленного установления адсорбционного равновесия приходится на первую и вторую секции. В первой секции адсорбция на Al^{+3} и Na^+ в позиции SI характеризуется 3 максимумами и резко падает. Вторая секция также характеризуется двумя максимумами, относительно слабо выраженными. Эти два фрагмента на кривой τ охватывают интервал по адсорбции a , точно равный $2\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$ каждый, т.е. точно соответствует числу катионов NaI, что подтверждает предложенный выше механизм адсорбции на катионах в позиции SI в 4 секциях. Отсюда видно, что термокинетические данные являются хорошим подспорьем для рассмотрения сорбционных систем в молекулярно-структурном аспекте, особенно в тех случаях, когда бессильны дифференцировать центры адсорбции. По полученным кинетическим данным [1], можно точно указать в какой именно момент осуществляется адсорбция воды на катионах NaI в интервале первой секции.

Список литературы:

1. Рахматкариев Г.У., Эргашев О.К., Локализация H_2O в цеолите NaY // Узбекский химический журнал. -2009. - №3 –С.25-27.
2. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотерм адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор. Изв. АН СССР, Сер.хим. 1988. № 11.С. 2644.
3. Buhl J-Ch., Lons J. Synthesis and crystal structure of nitrate enclathrated sodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{NO}_3)_2$ // Journal of Alloys and Compounds 1996.V.235. P. 41-47.
4. Fazal, T. High Temperature Studies of Sodalites. A Thesis for the MRes. in Materials Chemistry and Nanochemistry; University of Birmingham, 2011.
5. Kempa P.B., Enelhardt G., Buhl G. J. Ch., Harvey J. G. Felsche J. and Baerlocher Ch. X-ray powder diffraction crystal structure analysis and ^{23}Si , ^{23}Na MAS n.m.r. studies of nitrite sodalite, $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4](\text{NO}_2)_2$, at 295 K. // ZEOLITES. 1997.V.11. P. 558-562.
6. Mikula A., Krol M., Kolezynski A., The influence of the long-rang order on the vibrational spectra of structures based on sodalite cage // Spectrochim. Asta A Mol. Biomol. Spectrosc. - 2015.- v.144. -P. 273-80.
7. S. R. Shannon and H. Metiu The Water Molecule in $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$ Sodalite J. Phys. Chem. B 2001, 105, P.-3813-3822
8. Mentzen, B.F., Rakhmatkariev G. U. Host/Guest interactions in zeolitic nonostructured MFI type materials: Complementarity of X-ray Powder Diffraction, NMR spectroscopy, Adsorption calorimetry and Computer Simulations // Узб. хим. журн. -2007.-№6. -P. 10-31.
9. Boddenberg B., Rakhmatkariev G. A Calorimetrical and Statistical Mechanics Study of Water Adsorption in Zeolite NaY, Physical Chemistry Chemical Physics, 2002, vol. 4., P. 4171-4180.
10. Jie Luoa, Haijun Zhangb, Jian Yangc Hydrothermal synthesis of sodalite on alkali-activated coal fly ash for removal of lead ions Procedia Environmental Sciences 31 (2016) P.-605 – 614

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЦЕТАТА
КАЛЬЦИЯ С АЦЕТАМИДОМ**Туракулов Жахонгир Улугбекович**

младший научный сотрудник института Общего и неорганического химии Академии наук
Республики Узбекистан,
100170, Узбекистан, г. Ташкент, улица Мирзо Улугбека, 77а
E-mail: joxa86@mail.ru

Азизов Тохир Азизович

д-р хим. наук, проф., главный научный сотрудник института Общего и неорганического химии Академии наук
Республики Узбекистан,
100170, Узбекистан, г. Ташкент, улица Мирзо Улугбека, 77а

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COORDINATION COMPOUNDS OF CALCIUM ACETATE
WITH ACETAMIDE**Jakhongir Turakulov**

Junior Research Scientist of the Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek Academy of Sciences,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek street, 77a

Tokhir Azizov

Doctor of chemical sciences, professor, chief researcher of the Institute of General and Inorganic Chemistry of Uzbek
Academy of Sciences,
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek street, 77a

АННОТАЦИЯ

Синтезированы однородные и смешаннолигандные координационные соединения ацетата кальция с ацетамидом. Установлены состав, индивидуальность, термическое поведение, способы координации ацетатных групп и молекул ацетамида и нитрокарбамида. Методами колебательной спектроскопии и термического анализа доказаны способы координации органических лигандов, окружение центрального иона и термическое поведение синтезированных соединений. Сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей моногидрата ацетата кальция, ацетамида, нитрокарбамида и их координационных соединений составов $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ показано, что новые координационные соединения отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, соединения имеют индивидуальную кристаллическую решетку.

ABSTRACT

Coordination compounds of calcium acetate with acetamide and nitrocarbamide were synthesized. The composition, individuality, thermal behavior, methods of coordination of acetate groups, acetamide and nitrocarbamide molecules are established. Methods of coordination of organic ligands, the environment of the central ion and the thermal behavior of synthesized compounds have been proved by methods of vibrational spectroscopy and thermal analysis. Comparison of interplanar distances and relative intensities of calcium acetate monohydrate, acetamide, nitrocarbamide and their coordination compounds of the compositions $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ showed that the new coordination compounds differ from each other, as well as from the original components, hence, compounds have an individual crystal lattice.

Ключевые слова: координационные соединения, синтез, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термический анализ, ацетат кальция, ацетамид, нитрокарбамид.

Keywords: coordination compounds, synthesis, IR spectroscopy, X-ray phase analysis, thermal analysis, calcium acetate, acetamide, nitrocarbamide.

Одной из актуальных задач современной химии является синтез новых химических соединений, обладающих эффективными свойствами для использования в сельском хозяйстве. Широкое применение в различных отраслях народного хозяйства нашли комплексные соединения s-, p-, d-металлов, обладающие рядом специфических свойств. Электронные, стереохимические, кинетические и термодинамические характеристики определяют область применения и свойства координационных соединений.

Следует отметить, что электронные строения и свойства амидных, а также уксусной кислоты вызывает интерес по многим причинам. Прежде всего, определенное число синтетических и природных биологически активных соединений в своем составе содержат указанные группы в качестве основного структурного элемента. Они активно участвуют во многих биологических, каталитических процессах и применяются как селективные комплексообразователи и экстрагенты металлов.

К началу наших исследований не имелось данных по координационным соединениям карбоксилатов металлов. Не показаны причины конкурентной координации лигандов, анионов кислот и молекул воды вокруг центрального атома [1-3].

Для решения этих проблем в качестве комплексообразователей нами выбраны ацетат кальция, поскольку по изменению природы анионов кислот удобно судить об их способности к комплексообразованию. В качестве органических лигандов использовали ацетамид и нитрокарбамид.

В связи с вышесказанным, целью исследования явилось установление метода синтеза, особенностей состава, строения, реакционной способности, физико-химических свойств новых координационных соединений.

В процессе выполнения настоящего исследования для синтеза комплексных соединений использовали ацетат кальция состава $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «хч» или «хч». В качестве лигандов применяли ацетамид - CH_3CONH_2 и нитрокарбамид - $\text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ марки «хч». Азот определялся по микрометоду Дюма, углерод и водород сжиганием в токе кислорода [4]. Для установления индивидуальности синтезированных комплексных соединений снимались рентгенограммы на установке ДРОН-2.0 с Си-антикатодом. Для расчета межплоскостных расстояний использовались таблицы,

а относительная интенсивность линии I/I_1 , определялась в процентах от наиболее сильно выраженного рефлекса в максимуме [5].

ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометрах Specord-75IR ($400-4000 \text{ см}^{-1}$ и РУЕ и NiCAM ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) с применением методики пресования образцов с KBr.

Термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей [6] со скоростью 10 град/мин и навеской 0.1 г. при чувствительности гальванометров Т-900, ТГ-100, ДТА-1/10, ДТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным удалением газовой среды с помощью водоструйного насоса. Держателем служил платиновый тигель диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Для проведения синтеза комплексных соединений нами выбран наиболее эффективный механохимический способ, так как он не требует дефицитных органических растворителей [7].

Механохимический процесс взаимодействия исходных компонентов осуществляется путем интенсивного растирания при комнатной температуре в шаровой мельнице компонентов, взятых в мольных соотношениях ацетата кальция, ацетамида и нитрокарбамида 1:2, 1:4 и 1:1:1, соответственно. Аналогично получены все следующие соединения приведенные в *таблице 1*.

При синтезе комплексного соединения состава $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ 3.5239 г (0.02 моль) $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ перетирала с 2.3630 г (0.04 моль) ацетамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 3 часов. Выход продукта составляет 93.0%.

Соединение состава $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ получено путем перемешивания 1.7626 г (0.01 моль) $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с 2.3623 г (0.04 моль) ацетамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в течение 3 часов. Выход продукта составляет 89.0%.

Соединения состава $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ синтезировали путем перемешивания 1.7617 г (0.01 моль) моногидрата ацетата кальция с 0.5961 г (0.01 моль) ацетамида и 1.0503 г (0.01 моль) нитрокарбамида в шаровой мельнице при комнатной температуре в продолжение 3 часов.

Таблица 1.

Результаты элементного анализа однородных координационных соединений ацетата кальция с карбамидом

Соединение	Ме, %		N, %		С, %		Н, %	
	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.	Найд.	Вычис.
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$	14,59	14,51	10,26	10,14	34,84	34,78	5,91	5,84
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	10,02	9,93	13,97	13,89	35,89	35,72	6,69	6,75
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$	12,56	12,44	17,49	17,38	25,97	26,09	4,51	4,38

Сравнением межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей моногидрата ацетата кальция, ацетамида, нитрокарбамида и их комплексных соединений показано, что новые однородные ко-

ординационные соединения отличаются между собой, а также от исходных компонентов, следовательно, соединения имеют кристаллические решетки. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий комплексных соединений ацетата кальция с ацетамидом и нитрокарбамидом

Соединение	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$	11,78	6	4,66	4	3,22	15	2,28	6	1,650	4
	9,50	3	4,51	4	3,02	3	2,18	20	1,633	4
	8,71	4	4,38	4	2,97	4	2,15	7	1,626	4
	8,35	5	4,20	4	2,89	76	2,07	4	1,599	7
	7,60	4	4,05	8	2,81	6	2,01	7	1,576	3
	6,89	3	3,99	7	2,77	3	1,985	4	1,567	4
	6,54	2	3,90	7	2,72	5	1,927	3	1,511	4
	6,03	4	3,60	95	2,67	3	1,895	4	1,503	4
	5,84	50	3,57	100	2,64	4	1,866	7	1,467	4
	5,60	8	3,47	4	2,57	8	1,818	5	1,441	7
	5,33	3	3,36	36	2,54	10	1,770	11	1,430	3
	5,14	3	3,32	20	2,40	5	1,725	9	1,395	4
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	5,02	3	3,26	9	2,33	13	1,673	4		
	15,19	7	5,90	92	3,45	4	2,41	4	1,907	2
	13,15	9	5,75	100	3,38	40	2,40	5	1,867	5
	12,73	8	5,44	3	3,35	59	2,34	6	1,840	2
	11,91	7	5,35	3	3,29	5	2,31	4	1,819	2
	11,60	5	5,87	5	3,15	2	2,28	3	1,779	4
	10,50	4	5,06	3	3,03	3	2,26	18	1,766	4
	10,02	5	4,91	4	2,96	4	2,21	5	1,750	2
	9,71	4	4,79	5	2,93	10	2,18	44	1,723	3
	9,58	3	4,66	4	2,89	29	2,15	5	1,704	2
	9,18	4	4,56	3	2,85	4	2,13	2	1,682	2
	8,82	4	4,52	4	2,79	3	2,11	5	1,667	2
	8,48	5	4,38	4	2,72	8	2,08	4	1,644	2
	8,17	5	4,19	4	2,70	5	2,06	4	1,627	2
	7,61	3	4,04	4	2,67	4	2,04	2	1,615	2
	7,16	4	4,02	4	2,64	3	2,02	4	1,599	15
	6,92	3	3,91	6	2,57	7	2,01	5	1,585	2
	6,79	3	3,76	3	2,53	5	1,988	2	1,491	2
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$	6,53	4	3,67	5	2,51	2	1,974	2	1,479	2
	6,33	3	3,64	44	2,49	3	1,959	2	1,437	2
	6,10	14	3,59	43	2,44	3	1,917	2		
	13,60	6	4,56	13	2,93	5	2,15	17	1,687	4
	13,35	4	4,48	10	2,88	18	2,11	14	1,661	4
	12,74	4	4,33	4	2,80	3	2,09	6	1,652	4
	10,91	5	4,22	10	2,75	10	2,08	10	1,632	4
	10,16	3	4,03	45	2,69	12	2,05	5	1,621	4
	9,46	3	3,99	11	2,68	12	2,02	12	1,606	5
	8,78	13	3,94	13	2,66	5	1,976	8	1,579	5
	8,42	15	3,90	18	2,62	10	1,948	8	1,564	6
	7,69	5	3,77	4	2,57	14	1,917	7	1,558	4
	7,58	16	3,61	8	2,53	9	1,905	7	1,546	5
	7,03	6	3,57	15	2,47	5	1,884	6	1,524	5
	6,69	5	3,53	36	2,44	32	1,871	15	1,509	6
	6,49	10	3,50	24	2,40	18	1,840	5	1,494	4
	6,02	100	3,46	24	2,34	18	1,827	6	1,468	4
	5,69	9	3,36	21	2,33	28	1,818	10	1,446	5
	5,65	15	3,24	10	2,31	9	1,786	3	1,435	4

Соединение	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
	5,33	6	3,13	3	2,28	12	1,769	12	1,408	4
	5,11	5	3,09	3	2,25	4	1,752	8	1,397	4
	1,91	4	3,03	10	2,21	13	1,720	9	1,392	4
	4,71	7	2,96	18	2,18	16	1,707	5	1,376	4

В ИК-спектре поглощения ацетамида обнаружены частоты (см^{-1}) при 3387- $\nu(\text{NH}_2)$, 3194 - $2\delta(\text{NH}_2)$, 1670 - $\nu(\text{C=O})$, 1626 - $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, 1395 - $\nu(\text{CN})$, 1348 - $\delta(\text{CH}_3)$, 1154 - $\rho(\text{NH}_2)$, 1048 - $\rho(\text{CH}_3)$, 1005 - $\nu(\text{C-C})$, 875 - $\nu(\text{C-C})$, 582 - $\delta(\text{NCO})$ и 464 - $\delta(\text{CCN})$.

В ИК-спектре поглощения некоординированной молекулы нитрокарбамида обнаружены частоты при 3437- $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, 3352- $\delta(\text{NH}_2)$, 3182- $\nu(\text{NH}_2)$, 1704- $\nu(\text{C=O})$, 1615- $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{CO})$, 1530 - $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, 1466- $\nu(\text{CN})$, 1340- $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, 1108- $\rho(\text{NH}_2)$, 1027- $\nu_{\text{s}}(\text{CN})$, 785- $\delta(\text{NH}_2)$, 543- $\delta(\text{NCO})$.

Рисунок 1. ИК-спектр поглощения молекулы $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$

Рисунок 2. ИК-спектр поглощения молекулы $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 3. ИК-спектр поглощения молекулы $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$

Анализ ИК-спектров поглощения некоординированных молекул карбамида и их комплексных соединений с ацетатом кальция показал, что с переходом в координированные положения значения некоторых частот молекул амидов значительно изменяется. Из-за сложности ИК-спектров поглощения комплексных

соединений выбранных металлов с амидами нам не удалось отнести все наблюдаемые частоты к соответствующим колебаниям групп связи. В таблице 3 приведены значения характеристических частот (см^{-1}) вышеуказанных соединений.

Таблица 3.

Значения характеристических частот (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения свободных и координированных молекул ацетамида и нитрокарбамида с ацетатом кальция

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
CH_3CONH_2	1670	1395
$\text{O}_2\text{NHNCONH}_2$	1701	1466
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$	1656	1405
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1673, 1653	1395, 1421
$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$	1660, 1677	1423, 1480

ИК-спектр поглощения свободной молекулы ацетамида характеризуется несколькими частотами. Из них при 1670 и 1395 см^{-1} наблюдается полосы соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{N}$. Первая полоса понижается когда координация молекулы ацетамида осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. В этом случае значение частоты связи $\text{C}-\text{N}$ повышается. Такие изменения обнаружены в комплексах составов $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ (рисунок 1-3).

На кривой нагревания соединения $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ обнаружены пять эндотермических эффектов при 100, 237, 296, 396, 604 и три экзотермических эффекта при 458, 530, 714 °C. Природа первого эндозффекта связана полиморфным превращением соединения $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$. Характер последующих термоэффектов сопровождается ступенчатым разложе-

нием безводного соединения. В температурных диапазонах 120-274, 274-330, 330-423, 423-487, 487-584, 584-650, 650-800 °C потеря массы соответственно составляет 36.84; 4.21; 0.52; 13.16; 7.37; 0.16; 3.1%. Общая убыль массы в интервале температур 120-800 °C по кривой ТГ составляет 65.37%, что соответствует образованию оксида кальция (рисунок 4).

Кривая нагревания комплексного соединения $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ характеризуется шестью эндотермическими эффектами при 98, 217, 243, 384, 595, 816 и тремя экзотермическими эффектами при 465, 505, 743 °C. Появление первого эндозффекта обусловлено удалением 2.5 молекул воды. Характер последующих термоэффектов сопровождается ступенчатым разложением исходного соединения. В температурных диапазонах 85-140, 140-233, 233-320, 320-420, 420-470, 470-560, 376-450, 450-569, 569-740, 740-840 °C потеря массы соответственно составляет 2.24; 48.60; 9.35; 2.80; 2.34; 8.41; 0.47; 2.80; 6.54%. Общая убыль массы в интервале температур 85-840 °C по кривой ТГ составляет

74,55%, что соответствует образованию оксида кальция (рисунок 5).

На кривой ДТА соединения $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ обнаружены пять эндотермических эффектов при 82, 219, 291, 338, 835 и четыре экзотермических эффекта при 431, 558, 585, 750 °С. Природа первого эндотермического эффекта связана полиморфным превращением соединения $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NCONHNO}_2$. Характер последующих термоэффектов сопровождается ступенчатым разложением безводного соединения. В температурных диапазонах 120-252, 252-313, 313-392, 392-460, 460-575, 575-610, 610-778, 778-840 °С потери массы соответственно составляют 15,53; 17,96; 8,25; 7,28; 9,71; 0,49; 4,46; 16,88%. Общая убыль массы в интервале температур 90-840 °С по кривой ТГ составляет 80,58%, что соответствует образованию оксида кальция (рисунок 6).

Рисунок 4. Дериватограмма молекулы $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$

Рисунок 5. Дериватограмма молекулы $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

5. Мелдебекова С.У., Азизов Т.А. Псевдоамидные комплексные соединения ацетата никеля (II) // Узбекский химический журнал. Ташкент, 2002. №5. С. 23-28.
6. Прямой синтез координационных соединений. Под ред. акад. НАН Украины Скопенко В.В. Киев: Вент, 1997. -175 с.
7. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatograph. I Mitteilung Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Auswertung der Differential – thermogravimetrischen Untersuchungen. //Z. Anal. Chem. 1958. - V.160, N4. - P. 241-250.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ПРОМЫВКИ
КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ
ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ**

Реймов Каржаубай Даулетбаевич

докторант, ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Кучаров Бахром Хайриевич

канд. техн. наук, доцент, ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Каипбергенов Атабек Тулепбергенович

д-р техн. наук, доцент, НГПИ,
Республика Узбекистан, г. Нукус

Эркаев Ақтам Улашев

д-р техн. наук, профессор, ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Тоиров Зокир Каландарович

канд. техн. наук, доцент, ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Закиров Бахтияр Сабиржанович

д-р техн. наук, профессор, ИОНХ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE PROCESS OF FLUSHING
SODIUM CHLORIDE CRYSTALS OBTAINING WHEN PROCESSING THE DISTILLER LIQUID**

Karjawbay Reimov

doctoral student of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent

Bakhrom Kucharov

candidate of technical sciences, associate professor of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent

Atabek Kaipbergenov

doctor of technical sciences, associate professor of NSPI,
Uzbekistan, Nukus

Aktam Erkayev

doctor of technical sciences, professor of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent

Zokir Toirov

candidate of technical sciences, associate professor of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent

Bakhtiyar Zakirov

doctor of technical sciences, professor IGIC,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена изученного процесса промывки кристаллов хлорида натрия, образующихся при упарке дистиллерной жидкости. На основании проведенных исследований установлена возможность получения хлорида натрия, пригодного для технического назначения. Предлагается трехкратная противоточная промывка, при этом содержание хлорида кальция в продукционном хлориде натрия снижается до 0,1-0,12%.

ABSTRACT

The work is devoted to the studied process of washing sodium chloride crystals formed during evaporation of the distillation liquid. Based on the studies carried out, it has been established that it is possible to obtain sodium chloride suitable for technical purposes. A three-time countercurrent wash is proposed, while the content of calcium chloride in the production sodium chloride is reduced to 0.1-0.12%.

Ключевые слова: дистиллерная жидкость, упарка, кальцинированная сода, суспензия, сырьё, хлорид кальция, промывка.

Keywords: distiller liquid, vapor, soda ash, suspension, raw materials, calcium chloride, washing.

Аммиачный способ мирового производства соды продолжает оставаться основным, хотя его удельный вес, ещё недавно составлявший 100%, снижается и по состоянию на 2018 год может быть примерно оценен в 60-70%.

Этот способ обладает рядом крупных преимуществ:

- необходимое для осуществления способа сырьё - поваренная соль и карбонат кальция являются недорогими, широко распространёнными и легко добываемыми;
- основные реакции процесса осуществляются при невысоких температурах (до 100 градусов по Цельсию) и близких к атмосферному давлению;
- хорошая изученность способа, налаженность и устойчивость технологических процессов;
- высокое качество получаемого продукта;
- сравнительно низкая себестоимость кальцинированной соды.

Аммиачному способу получения соды, однако, присущи и серьёзные недостатки, главными из которых являются:

- низкая степень использования исходного сырья (натрий используется примерно на 2/3, а хлор и кальций не используются совсем);
- большое количество жидких и твёрдых отходов, требующих утилизации, сброса и длительного хранения;
- значительный расход энергетических ресурсов;
- большие удельные капиталовложения для создания содового производства.

Поэтому на данном производстве одновременно с получением ценных продуктов накапливается огромное количество производственных отходов. Наиболее вредным и объёмным отходом производства кальцинированной соды аммиачным способом является дистиллерная суспензия.

Это предопределено самой технологией, по которой невозможно достичь полного использования сырья. Дистиллерная суспензия представляет собой раствор хлоридов кальция и натрия, гидроксида и сульфата кальция с общим массовым содержанием компонентов 15-16%.

Дистиллерную суспензию можно разделить на осветленную жидкость и твердый шлам. Осветленную дистиллерную жидкость и твердые шламы необходимо перерабатывать в продукты, полезные для хозяйственной деятельности человека.

В связи с этим осветленную дистиллерную жидкость и шламы следует рассматривать не как отходы содового производства, а как вторичные материальные ресурсы. При создании малоотходной или экологически рациональной технологии стремятся удовлетворить потребность в данном продукте с наиболее полным использованием природных ресурсов (материальных или энергетических), то есть предусматривается организация переработки вторичных материальных ресурсов и исключение вредных выбросов в атмосферу, водоемы, а также максимальное сокращение потерь тепла в окружающую среду [1-4].

Поэтому снижение количества хлоридных отходов содового производства, их переработка с получением товарных продуктов является актуальной проблемой.

Для данных процессов нами изучено влияние технологических параметров на стадию промывки кристаллов хлорида натрия от ионов кальция с использованием хлоридов натрия с влажностью 20, 30, 40 и 50%, образовавшихся при получении растворов хлорида кальция с концентрацией 30, 40 и 50%.

Промывку проводили трехкратно с противотоком. Соотношения осадок: промывочные растворы варьировали в интервалах 1:0,5-10. В качестве промывных вод использовали чистую воду, 5 и 10%-ные растворы хлорида кальция.

При однократной схеме промывки (табл.1 и рис1.) кристаллов хлоридов 20%-ным влажным натрием, образующимся при упарке дистиллерной жидкости до образования 30%-ного раствора хлорида кальция, с увеличением соотношения Т:Ж от 1:0,5 до 1:10 содержание хлорида кальция в промытом осадке снижается от 3,14 до 2,08; от 2,40 до 1,10 и от 1,71 до 0,12% при применении 10; 5%-ного раствора хлорида кальция и чистой воды соответственно.

С увеличением влагосодержания в осадках от 30 до 50% содержание остаточного хлорида кальция в промытом осадке при соотношении Т:Ж 1:0,5 и 1:10 увеличивается от 5,25 до 10,00; от 3,17 до 5,48; от

4,29 до 8,75 ; от 1,72 до 3,10; от 3,36 до 7,50 и от 0,26 до 0,72% соответственно при применении 10;5%-ного раствора хлорида кальция и чистой воды.

Таблица 1.

Влияние технологических параметров на аналитические показатели промывки хлорида натрия при однократной промывке

№ опыта	Концентрация упаренного раствора, %	Влажность осадка, %	Содержание CaCl ₂ в твердой фазе %	Содержание CaCl ₂ в жидкой фазе, %						Содержание CaCl ₂ в твердой фазе, %					
				1:0,5	1:1	1:2	1:3	1:5	1:10	1:0,5	1:1	1:2	1:3	1:5	1:10
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
При промывке с применением 10%-ного CaCl ₂															
1	30	20	6	15,7	13,30	11,81	11,25	10,77	10,38	3,14	2,66	2,36	2,25	2,15	2,08
2		30	9	17,5	14,61	12,61	11,81	11,13	10,58	5,25	4,38	3,78	3,54	3,34	3,17
3		40	12	18,89	15,71	13,33	12,47	11,48	10,77	7,56	6,28	5,33	4,99	4,59	4,31
4		50	15	20,00	16,57	14,00	12,85	11,82	10,95	10,0	8,35	7,0	6,45	5,91	5,48
5	40	20	8	18,57	15,00	12,73	11,88	11,15	10,59	3,74	3,00	2,56	2,38	2,23	2,12
6		30	12	21,25	16,92	13,11	12,73	11,70	10,87	6,38	5,08	4,17	3,82	3,51	3,26
7		40	16	23,33	18,57	15,00	13,53	12,42	11,15	9,33	7,43	6,00	5,41	4,89	4,46
8		50	20	25,00	20,00	16,00	14,29	12,73	11,43	12,50	10,00	8,00	7,15	6,37	5,72
9	50	20	10	21,43	16,67	13,64	12,50	11,54	10,78	4,29	3,33	2,73	2,50	2,31	2,16
10		30	15	25,00	19,23	15,22	13,64	12,26	11,17	7,50	5,77	4,57	4,09	3,68	3,35
11		40	20	27,78	21,43	16,67	14,71	12,96	11,54	11,11	8,57	5,67	5,88	5,18	4,62
12		50	25	30,00	23,33	18,00	15,71	13,64	11,90	15,00	11,67	9,00	7,06	6,82	5,95
При промывке с применением 5%-ного CaCl ₂															
13	30	20	6	12,14	8,10	7,25	0,56	5,96	5,49	2,40	1,62	1,45	1,31	1,19	1,10
14		30	9	14,33	10,75	8,27	7,27	6,42	5,73	4,29	3,25	2,48	2,18	1,93	1,72
15		40	12	16,10	12,10	9,18	7,94	6,85	5,96	6,44	4,84	3,68	3,18	2,74	2,38
16		50	15	17,50	13,30	10,0	8,58	7,27	6,19	8,75	6,65	5,00	4,29	3,64	3,10
17	40	20	8	15,00	10,83	8,19	7,19	6,35	5,69	3,00	2,17	1,64	1,44	1,27	1,14
18		30	12	18,13	13,08	9,57	8,18	6,98	6,02	5,44	3,92	2,87	2,45	2,09	1,81
19		50	20	22,5	16,67	12,00	10,11	8,18	6,67	11,25	8,34	6,00	5,00	4,09	3,34
20	50	20	10	17,86	12,50	9,09	7,81	6,73	5,88	3,57	2,50	1,82	1,56	1,35	1,18
21		30	15	21,88	15,38	10,87	9,09	7,55	6,31	6,56	4,61	3,26	2,73	2,27	1,89
22		40	20	25,00	17,86	12,5	10,29	8,33	6,73	10,00	7,14	5,00	4,12	3,13	2,69
23		50	25	27,50	20,0	14,0	11,43	9,09	7,14	13,76	10,00	7,00	5,72	4,55	3,57
При промывки с применением воды															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
24	30	20	6	8,56	5,00	2,72	1,87	1,15	0,59	1,71	1,00	0,54	0,37	0,23	0,12
25		30	9	11,20	6,91	3,91	2,78	1,70	0,87	3,36	2,07	1,17	0,83	0,51	0,26
26		40	12	13,33	8,58	5,00	3,53	2,22	1,15	5,32	3,43	2,00	1,40	0,89	0,46
27		50	15	15,00	10,0	6,00	4,29	2,73	1,43	7,50	5,00	3,00	2,15	1,37	0,72
28	40	20	8	11,43	6,67	3,64	2,50	1,54	0,78	2,29	1,33	0,73	0,50	0,31	0,16
29		30	12	15,00	9,23	5,22	3,64	2,26	1,17	4,50	2,77	1,57	1,09	0,68	0,35
30		40	16	17,78	11,43	6,67	4,71	2,96	1,54	7,11	4,57	2,67	1,88	1,18	0,62
31		50	20	20,00	13,33	8,00	5,71	3,64	1,90	10,00	6,67	4,00	2,86	1,82	0,95
32	50	20	10	14,29	8,33	4,55	3,13	1,92	0,98	2,86	1,67	0,81	0,63	0,38	0,14
33		30	15	18,75	11,54	6,52	4,55	2,83	1,46	5,63	3,45	1,96	1,37	0,85	0,44
34		40	20	22,22	14,29	8,33	5,88	3,70	1,92	8,89	5,72	3,33	2,34	1,48	0,77
35		50	25	25,00	15,67	10,00	7,14	4,55	2,38	12,50	8,34	5,00	3,57	2,28	1,19

Рисунок 1. Изменения содержания CaCl_2 в фильтрате и твердом осадке (NaCl) в зависимости от технологических условий при промывке 10%-ным раствором CaCl_2 (а) и чистой водой (б). Примечание: номера кривых соответствуют номерам табл.1.

Вышеуказанные закономерности сохраняются при промывке осадков хлоридом натрия, выделенным из 40 и 50%-ных растворов.

Остаточное содержание хлорида кальция в промытых кристаллах хлорида натрия, выделенных из 40%-ного хлорида кальция, по сравнению с 30%-ным при одинаковых условиях, увеличиваются от 0,6 до 2,5 и от 0,12 до 0,24 в интервалах $T:J = 1:0,5-10$ и при влажности осадков 20-50%.

Из полученных данных следует, что на остаточное содержание хлорида кальция в промытом осадке сильно влияют: влажность осадка, концентрация раствора хлорида кальция и соотношения $T:J$. Для достижения более высокой степени промывки хлорида натрия, (табл.1) необходимо снизить влагосодержание осадка, повысить соотношения $T:J$ более 1:10 и использовать только чистую воду. Такие условия неэкономичны, так как в результате на 1 т промытого хлорида натрия получается более 10 т низкоконцентрированной (0,5-2,38%) промывной воды (табл.2 и 3).

Это вынуждает применять трехкратную противоточную промывку.

В таблице 2 показана вторая стадия промывки осадков, выделенных из 30%-ного раствора хлорида кальция и промытых 10%-ным раствором хлорида кальция, при $T:J$ 1:0,5, 1:1 и 1:2.

Промывку проводили с применением 5%-ного раствора хлорида кальция и чистой водой, соотношение $T:J$ варьировали в интервалах 1:1-3. С повышением $T:J$ от 1:0,5 до 1:3 на второй стадии промывки, содержание хлорида кальция в промытом осадке колеблется от 1,61 до 1,13 и от 6,25 до 3,57 при влажности осадка 20 и 50% соответственно. При промывке осадков на первой стадии с $T:J$ 1:2, эти значения колеблются от 1,39 до 1,09 и от 4,75 до 3,15 соответственно при 20 и 50% влажности осадков.

При применении в одинаковых условиях чистой воды на второй стадии промывки содержание хлорида кальция в осадках снижается в 2-5 раза до 0,15, т. е. первая промывка проводится при $T:J$ 1:2 [1(20%-ный осадок):2(10%-ный раствор хлорида натрия)] и вторая стадия промывки 1:3 [1(20%-ный осадок, первая промывка):3(вода)]. Однако при этих условиях образуется разбавленный раствор с содержанием 0,74% хлорида кальция, который нельзя использовать на первой стадии промывки осадка.

Таблица 2.

Влияние технологических параметров на второй стадии промывки хлорида натрия при получении 30%-ного хлорида кальция

№ опыта	Соотношение осадок пром. р/р на 1 стадии	Влажность осадка, %	Содержание CaCl ₂ в твердой фазе, %	Содержание CaCl ₂ в жидкой фазе, %				Содержание CaCl ₂ в твердой фазе, %			
				1:0,5	1:1	1:2	1:3	1:0,5	1:1	1:2	1:3
При применении 5%-ной по CaCl ₂ дистиллерной жидкости											
1	1:0,5	20	3,14	8,06	6,78	5,97	5,67	1,61	1,36	1,19	1,13
2		30	5,26	9,69	7,88	6,63	6,14	2,91	2,36	1,99	1,84
3		40	7,56	11,18	8,97	7,29	6,64	4,47	3,59	2,92	2,66
4		50	10,0	12,5	10,00	8,00	7,14	6,25	5,00	4,00	3,57
5	1:1	20	2,66	7,37	6,38	5,75	5,52	1,47	1,28	1,15	1,10
6		30	4,38	8,60	7,22	6,25	5,87	2,58	2,17	1,88	1,76
7		40	6,28	9,76	8,06	6,78	6,26	3,90	3,22	2,71	2,50
8		50	8,35	10,85	8,90	7,34	6,67	5,43	4,45	3,67	3,34
9	1:2	20	2,36	6,94	6,13	5,62	5,43	1,39	1,23	1,12	1,09
10		30	3,78	7,85	6,75	5,99	5,69	2,36	2,02	1,80	1,71
11		40	5,33	8,73	7,38	6,39	5,98	3,49	2,35	2,56	2,39
12		50	7,00	9,50	8,00	6,80	6,29	4,75	4,0	3,40	3,15
При применении воды											
13	1:0,5	20	3,14	4.49	2,62	1,43	0,98	0,90	0,52	0,29	0,2
14		30	5,26	6.56	4,04	2,28	1,59	1,97	1,21	0,68	0,48
15		40	7,56	8.40	5,40	3,15	2,22	3,36	2,16	1,26	0,89
16		50	10,0	10.00	6,67	4,00	2,86	5,00	3,34	2,00	1,43
17	1:2	20	2,36	3,37	1,97	1,07	0,74	0,67	0,27	0,21	0,15
18		30	3,78	4,73	2,91	1,64	1,14	1,42	0,87	0,49	0,34
19		40	5,33	5,90	3,81	2,22	1,57	2,36	1,14	0,89	0,63
20		50	7,00	7,00	4,67	2,80	2,0	3,5	2,34	1,40	1,0

С целью увеличения степени промывки и концентрации промывных вод с одновременным снижением расхода чистой воды проводили третью стадию промывки с использованием только чистой воды при

соотношении Т:Ж 1:0,5-3. В качестве осадков использовали влажный промытый осадок на первой стадии при Т:Ж 1:1, 1:2 и на второй стадии при 1:1 и 1:3.

Таблица 3.

Влияние технологических параметров на третьей стадии промывки хлорида натрия при получения 30%-ного хлорида кальция

№ опыта	Соотношение осадок пром. р/р на 2 стадии	Содержание CaCl ₂ в твердой фазе %	Влажность осадка, %	Содержание CaCl ₂ в жидкой фазе, %				Содержание CaCl ₂ в твердой фазе, %			
				1:0,5	1:1	1:2	1:3	1:0,5	1:1	1:2	1:3
1	1:1, 1:1	1,28	20	1,83	1,07	0,58	0,40	0,37	0,21	0,12	0,08
2		2,17	30	2,71	1,67	0,94	0,66	0,81	0,50	0,28	0,20
3		3,22	40	3,58	2,30	1,34	0,95	1,43	0,92	0,54	0,38
4		4,45	50	4,45	2,97	1,78	1,27	2,23	1,49	0,89	0,64
5	1:1, 1:3	1,10	20	1,57	0,92	0,50	0,34	0,31	0,18	0,1	0,07
6		1,76	30	2,2	1,35	0,77	0,53	0,65	0,41	0,24	0,16
7		2,50	40	2,78	1,79	1,04	0,74	1,11	0,72	0,416	0,30
8		3,34	50	3,34	2,33	1,34	0,85	1,67	1,12	0,67	0,48
9	1:2, 1:1	1,23	20	1,76	1,03	0,56	0,38	0,35	0,21	0,11	0,08
10		2,02	30	2,52	1,554	0,88	0,61	0,76	0,47	0,26	0,18
11		2,95	40	3,28	2,11	1,23	0,89	1,30	0,84	0,49	0,36
12		4,00	50	4,0	2,67	1,60	1,14	2,00	1,34	0,80	0,57

13	1:2, 1:3	1,09	20	1,56	0,91	0,50	0,34	0,31	0,18	0,10	0,07
14		1,71	30	2,14	1,32	0,74	0,52	0,64	0,40	0,22	0,16
15		2,39	40	2,66	1,71	0,99	0,70	1,06	0,68	0,40	0,28
16		3,15	50	3,15	2,10	1,26	0,90	1,58	1,05	0,63	0,45

В таблице 3 приведены результаты промывки четырёх проб. Первая и вторая пробы на первой стадии промывки 10%-ным раствором хлорида кальция при Т:Ж 1:1, а на второй стадии-5%-ным раствором хлорида кальция при Т:Ж 1:1 и 1:3 соответственно.

Третья и четвертая пробы на первой стадии промыты 10%-ным раствором хлорида кальция при Т:Ж 1:2, на второй стадии-5%-ным раствором хлорида кальция при Т:Ж 1:1 и 1:3.

Из таблицы 3 видно, что при применении первой пробы с влажностью 20% с повышением Т:Ж от 1:5 до 1:3 содержание хлорида кальция снижается в 5 раз-от 0,37 до 0,08%.

А с увеличением влажности до 50% эти значения снижаются в 3,8 раза-от 2,23 до 0,64 с одновременным увеличением общего содержания хлорида кальция в осадках в 7-8 раз.

При помывке второго образца в этих условиях содержание хлорида кальция снижается всего лишь на 0,01%, однако расход 5%-ной промывной воды на второй стадии в 3 раза больше.

Результаты промывки третьего образца показывают одинаковое содержание хлорида кальция в первой пробе, однако расход 10%-ного раствора хлорида кальция на первой стадии промывки в 2 раза больше.

Таким образом, по результатам анализов предлагается трехкратная противоточная промывка при соотношении Т:Ж 1:2 и промывке 10; 5%-ным раствором хлорида кальция и чистой водой. При этом содержание хлорида кальция в осадке достигает 0,1-0,12%, а промывная вода с концентрацией хлорида кальция 0,53-1,5%; 5,4-6,00; 11,8-14,00% достигает на третьей, второй и первой стадиях промывки соответственно.

Список литературы:

1. Патент № 100943 Польша. Кл. C01F11. Переработка дистиллерной жидкости / Krizala Josef, Danek Rostislav. - РЖХим 1979, 21 Л, 188 с.
2. Крашенинников С.А. Технология соды. - М.: Химия, 1988. - 304 с.
3. Ткач Г.А., Шапоров В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии. - Харьков: ХГПУ, 1998, 429 с.
4. № 13 1970 УДК 661.32 13Л62. Магнитная обработка дистиллерной жидкости / Шахов А.И., Душкин С.С. - Химическое и нефтяное машиностроение, 1970, № 3, 18-19 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАКРЕПЛЕНИЯ ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВ**Эркаев Актам Улашевич***д-р техн. наук, профессор ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Тоиров Зокир Каландарович***канд. техн. наук, доцент ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Закиров Бахтияр Сабиржанович***д-р техн. наук, профессор ИОНХ
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Реймов Каржаубай Даулетбаевич***докторант ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Кучаров Бахром Хайриевич***канд. техн. наук, доцент ТХТИ,
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Каипбергенов Атабек Тулепбергенович***д-р техн. наук, доцент НГПИ,
Республика Узбекистан, г. Нукус***INVESTIGATION OF THE PROCESS OF MOISTURE SEDIMENT ASSEMBLY****Aktam Erkayev***doctor of technical sciences, professor of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent***Zokir Toirov***candidate of technical sciences, associate professor of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent***Bakhtiyar Zakirov***doctor of technical sciences, professor IGIC,
Uzbekistan, Tashkent***Karjawbay Reimov***doctoral student of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent***Bakhrom Kucharov***candidate of technical sciences, associate professor of TCTI,
Uzbekistan, Tashkent***Atabek Kaipbergenov***doctor of technical sciences, associate professor of NSPI,
Uzbekistan, Nukus***АННОТАЦИЯ**

Работа посвящена процессу получения закрепителя засоленных почв. Испытания проводили на засоленной почве высохшего дна Аральского моря. На основании проведенных исследований установлена возможность

предотвращения ее уноса созданным закрепителем. Оптимальным оказался закрепитель, состоящий из 40% хлорида кальция, КМЦ и жидкого стекла при соотношении 1:(0,0014-0,065):(0,008-0,10) соответственно.

ABSTRACT

The work is devoted to the process of obtaining a fixer for saline soils. Tests were carried out on the saline soil of the dried-up bottom of the Aral Sea. Based on the studies carried out, it has been established that it is possible to prevent its entrapment by the created fixer. Optimum was the fixer, consisting of 40% calcium chloride, CMC and liquid glass at a ratio of 1:(0.0014-0.065):(0.008-0.10), respectively.

Ключевые слова: Аральское море, дистиллерная жидкость, жидкое стекло, закрепитель, суспензия, сырьё, хлорид кальция, промывка.

Keywords: Aral Sea, distiller liquid, liquid glass, fixer, suspension, raw materials, calcium chloride, washing.

Ранее экосистема Арала включала сотни видов морской фауны и флоры. Присутствие крупного водоема оказывало смягчающее влияние на климат, что превращало Приаралье своего рода в оазис среди пустыни. Но, в начале 1960-х море начало стремительно отступать [1-4].

В Аральском море теоретически имеется 12968,408 млн.т солей, т.е. ошибка прогноза не превышает $\pm 16\%$. Пыльные бури ежегодно уносят в среднем 62,39 млн.т солей из бассейна Аральского моря (пылеунос 30%) [5-6].

Полученные из дистиллерной жидкости закрепители засоленных почв были испытаны на почве высохшего дна Аральского моря (табл. 1).

При этом на 1 м² засоленной почвы были распылены различного состава закрепители засоленных почв (ЗЗП). После усыхания и отвердения ЗЗП подвергалась ситовому анализу, чтобы проанализировать количества фракций почвы до и после применения ЗЗП. ЗЗП состоят в основном из дистиллерной жидкости (CaCl₂) с добавками жидкого стекла и карбоксиметилцеллюлозы.

Для испытания процесса закрепления использовали засоленные почвы состава (масс.%): CaO – 4,45; MgO – 1,36; Cl⁻ – 3,04; SO₄ – 21,70 и др. Испытания были проведены 4 февраля 2016 года. С использованием двух видов ЗЗП состава, (масс.%):

	40 %-ный раствор CaCl ₂	40 %-ный раствор Na ₂ SiO ₃	КМЦ
N ₁	96,07	1,96	1,96
N ₂	98,04	0,98	0,98

Образцы ЗЗП разбавляли водой при соотношении 1:20 и опрыскивали его по 4 и 8 г на 1 м² поверхности засоленных почв. Результаты исследований

влияния состава и количества ЗЗП на формирование водопрочных агрегатов (ВПА) и на механическую прочность поверхностной корки приведены в табл.1.

Таблица 1.

Фракционный состав засоленной почвы* Аральского моря до и после применения закрепителя

№	Состав раствора, масс.%			Состав раствора закрепителя,%		Количество ВПА (%) Фракционный состав засоленной почвы, mm							Расход ЗЗП, г/м ²	Прочность корки, МПа
	40% CaCl ₂	Na ₂ SiO ₃	КМЦ	Раствор	H ₂ O	>5,0 mm	-5,0+3,0 mm	-3,0+2,0 mm	-2,0+1,0 mm	-1,0+0,5 mm	-0,5+0,25 mm	Поддон		
1	-	-	-	-	-	1,06	3,37	1,69	4,31	9,93	5,54	74,11	-	0,1÷0,5
2	96,07	1,96	1,96	4,76	95,24	11,98	14,48	10,83	15,95	27,95	12,65	6,16	4	2,81
3	96,07	1,96	1,96	4,76	95,24	5,67	15,38	14,49	19,39	30,44	9,27	5,35	8	3,12
4	98,04	0,98	0,98	4,76	95,24	14,52	12,91	9,61	13,95	25,66	11,66	11,7	4	3,64
5	98,04	0,98	0,98	4,76	95,24	6,14	14,87	13,09	13,39	24,91	15,65	10,95	8	3,05

Примечание: 1- фракционный состав засоленной почвы Аральского моря без применения закрепителя; 2,3,4, 5 – с применением закрепителя.

Как видно из данных, содержание ВПА в исходном засоленном почвогрунте низкое и составляет 15-11%. Опрыскивание поверхности почвогрунта раствором ЗЗП способствует повышению прочности структуры и показатели ВПА.

До опрыскивания ЗЗП (рис.1) поверхности исходных образцов покрыты более пухлыми солями

сульфата натрия-тенардита. На поверхности образцов после обработки появляется соляная корка, увеличивающаяся с повышением расхода и концентрации ЗЗП, что более активно проявляется на первых образцах ЗЗП.

**Рисунок 1. Внешний вид засоленных почв до и после опрыскивания 33П.
Номера образцов соответствуют номерам табл. 1.**

Для установления влияния 33П на процесс закрепления определяли химический и фракционный состав образцов.

Ситовой анализ образцов (табл.1) показал, что остаток в поддоне составляет 5,35-10,95%, т.е. ниже, чем у исходного образца.

Увеличение расхода 33П от 4 до 8 г/м² привело к снижению содержания фракции в поддоне. У первого образца остаток на поддоне оказался на 0,9-1,0% больше чем у второго образца.

При увеличении доз 33П в соляном почвогрунте количество ВПА увеличивается примерно в 4-5 раза, особенно заметно упрочняется поверхностная корка до 2,81-3,64 мПа против 0,1-0,3 мПа в исходном.

При этом прочность созданной структуры и ВПА соляного почвогрунта, закрепленного композицией N₁ при расходе 4 и 8 г/м² составляет 2,81-3,12 мПа и 94-95%, а для соляного почвогрунта N₂-2,6-3,0 мПа и 87,30-89,05% соответственно.

Хлорид кальция, содержащийся 33П взаимодействует с частицами тенардита засоленного почвогрунта, образуя кристаллы дигидрата сульфата кальция, которые выпадают в межфазных пространствах в зоне контакта с образованием нерастворимых соляных слоев. В жидкой фазе увеличивается долевое содержание NaKMЦ и Na₂SiO₃, образующие по мере испарения воды тонкую пленку, которая играет роль склеивающего агента, придает прочность и водостойкость формируемой структуре. Химизм процесса закрепления засоленных почвогрунтов (ЗПГ) можно разделить на следующие стадии:

1. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{NaCl}$
2. $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{CaCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2$
3. $n\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (n-1) \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{SiO}_2(m-2) \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$
4. $\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{SiO}_2(m-2)\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$

При испарении воды с увеличением концентрации солей щелочных металлов могут протекать реакции 2,3,4 с образованием геля кремнезёма, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaCl . В стадии образования SiO_2 в случае присутствия NaKMЦ протекает реакция 5 с образованием клеящей пленки. Реакции протекающий по уравнению 3, 4, 5, можно описать эти реакции значительно усложняются, когда они протекают в засоленном почвогрунте.

Следует отметить, что наряду с увеличением общего количества ВПА происходит их перераспределение по размерам. Если для засоленного почвогрунта, закрепленного раствором N₁ 4г/м² характерно преимущественно образование агрегатов размерами 2,0+0,1 и -0,1+0,5, то при расходе 8г/м² раствора N₁ преобладают крупные агрегаты размером >1,0мм.

Табличные данные показывают, что фракционный состав обработанных закрепителем засоленных почв Аральского моря зависит от состава закрепителя. Сравнение данных показывает, что при применении оптимального количества закрепителя в образце содержатся фракции более 5 мм на 5,62 %, фракций более 3 мм – на 15,38%, более 2мм – на 14,49%, а фракций менее 0,25 мм в поддоне содержалось на 5,35% меньше.

Данные рис.1 и 2 свидетельствуют о том, что при закреплении ЗПГ предложенными 33П их поверхностные слои переходят из мелко-пушеночно свободно-дисперсного состояния в крупные агрегатированные связанно-дисперсные корки, состоящие из механически прочных и водопрочных макроагрегатов частиц.

Рисунок 2. Микрофотометрический вид засоленных почвогрунтов с 33П

Результаты химического анализа (табл.2) показывают, что в засоленных почвах после обработки 33П содержание водорастворимого SO_4^{2-} снижается на 1-2%. Это показывает, что на поверхности почв тенардит реагирует с хлоридом кальция с образованием малорастворимого дигидрата сульфата кальция. Это значит, в присутствии хлорида кальция

растворимость сульфата натрия уменьшается и он переходит в сульфат кальция, который является нелетучим компонентом по сравнению с сульфатом натрия. Это также доказывает образование закрепленных засоленных почв.

Таблица 2.

Химический состав засоленной почвы дна Аральского моря до и после применения закрепителя, (масс.%)

№	Содержание компонентов, масс.%							
	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Cl^-	SO_4^-	CO_2	HCO_3^-
1	2,73	0,12	3,45	1,36	3,04	21,70	0,098	1,92
2	2,97	0,11	2,66	0,90	2,8	19,8	0,09	1,1
3	2,42	0,22	5,67	0,93	2,9	18,6	0,09	2,02
4	2,15	0,21	3,36	1,16	2,75	18,6	0,08	1,6
5	2,76	0,21	2,70	2,67	2,75	17,3	0,08	1,25

Рисунок 3. Рентгенограмма образцов засоленных почв до и после обработки ЗЗП. Номера образцов соответствует номерам табл. 1.

Данные микроскопического (рис.2) и рентгено-фазового (рис.3) анализов также подтвердили полученные результаты.

Таким образом, изучение фракционного состава обработанных засоленных почв Аральского моря с определением ВПА и механической прочности поверхности корки показало возможность закрепления

соляной пушонки со снижением ее уноса созданным закрепителем.

Оптимальным оказался закрепитель, состоящий из 40% хлорида кальция, КМЦ и жидкого стекла при соотношении 1:0,025-0,05:0,01-0,02.

Список литературы:

1. Рубанов И.В., Ишниязов Д.П., Баскакова М.А., Чистяков П.А. Геология Аральского моря. Ташкент: Фан, 1987. - 246с.
2. Курбанбаев Е., Артыков О., Курбанбаев С. Аральское море и водохозяйственная политика в республиках Центральной Азии. Издательство "Каракалпакстан", 2011. - 128с.
3. Большое Аральское море в начале XXI века: физика, биология, химия / П.О. Завьялов, Е.Г. Арашкевич, И. Бастида и др.; институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН. М.: Наука, 2012. - 229с.
4. Эркаев А.У., Реймов К.Д., Тоиров З.К., Каипбергенов А.Т., Туремуратова А.Ш. Современное экологическое состояние и солевые отложения Аральского моря. // Узб. хим. журн. - 2014. - № 4, с. 4-20.

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Худойбердиев Фазлидин Исроилович

*ст. преподаватель, Навоийский государственный горный институт,
Узбекистан, г.Навои*

E-mail: fazlidin.khudoiberdiev@mail.ru

SOLUBILITY IN THE SYSTEM $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Fazlidin Khudoiberdiev

*Senior Lecturer, Navoi State Mining Institute, 210100,
Uzbekistan, Navoiy*

АННОТАЦИЯ

Визуально-политермическим методом изучена растворимость в системе $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Построена диаграмма растворимости системы интервале температур (-23,9) до 60 °C с целью обоснования условий синтеза нового соединения на основе исходных компонентов. В результате изучения процессов растворения компонентов в зависимости от их массового соотношения, температуры и продолжительности процесса, позволили установить оптимальные условия получения новых дефолиантов.

ABSTRACT

Solubility in the ternary system $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ has been studied by a visual-polythermic method. A solubility diagram of the system has been constructed for the temperature range (-23.9) to 60 °C in order to justify the conditions for the synthesis of a new compound based on the original components with high physiological activity. The study of the processes of dissolution of components, depending on their mass ratio, temperature and duration of the process, allow establishing the optimal conditions for obtaining new defoliant.

Ключивые слова: растворимость, трикарбамидохлората натрия, система, температура, диаграмма, 3-окси-пиридазонат-6, триэтаноламмоний, вода, плавкость, линии, поля, карбамид, политерма.

Keywords: solubility, sodium tricarbamidochlorate, system, temperature, diagram, 3-hydroxypyridazonate-6, triethanolammonium, water, fusibility, lines, fields, urea, polytherm.

В Республике Узбекистан ежегодно производится более одного миллиона тонн волокна хлопка. Для качественного и своевременного сбора урожая хлопка-сырца, в первую очередь необходимо провести предуборочное удаление листьев хлопчатника с помощью дефолиантов. Из литературных данных и практических данных нам известно что, удаление листьев на незрелом хлопчатнике задерживает полное созревание коробочек. Этаноламинные соли, 3-окси-пиридазон-6(гидразид малеиновой кислоты) и их производные являются эффективными физиологическими активными веществами и активными добавками к дефолиантам [1, 2].

Фазовые равновесия в системе изучали визуально политермическим методом [3]. Элементные анализы на углерод, азот и водород проводили согласно методике [4].

Для физико-химического обоснования процесса получения комплексных дефолиантов изучена растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия - 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония от температуры полного замерзания (-23,9) до 60 °C (рисунок 1).

Результаты изучения бинарной системы 3-окси-пиридазонат-6 триэтаноламмония – вода показали наличие двух ветвей кристаллизации на диаграмме ее растворимости, соответствующих кристаллизации льда и 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония. На диаграмме плавности безводной системы $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$ выявлены линии ликвидуса трикарбамидохлората натрия и 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония. Диаграмма плавности бинарной системы трикарбамидохлората натрия и 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония состоит из линии ликвидуса трикарбамидохлората натрия и 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония.

Система трикарбамидохлорат натрия - 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония – вода изучена с помощью девяти внутренних разрезов.

На построенной политермической диаграмме растворимости этой системы разграничены поля кристаллизации льда, карбамида, 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония и трикарбамидохлората натрия. Указанные поля сходятся в двух тройных и четырех

Из приведенных данных видно, что в исследуемой системе не происходит образование новых химических соединений на основе исходных компонентов. Система относится к простому эвтоническому типу.

Трикарбамидохлората натрия совместно кристаллизуется с карбамидом в интервале температур 11,2÷27,8 °С до 34,5%-ного содержания 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония в системе. Карбамид кристаллизуется совместно со льдом в области температур (-23,9)÷ (-18,0) °С, и в интервале температур (-23,9)÷ (11,2) °С с 3-оксипиридазоната-6 триэтаноламмонием. Интервал температур (-15,6)÷ (23,9) °С отвечает за процесс кристаллизации 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония со льдом.

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы: $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CONH}_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4 \text{N}_2\text{O}_2$	H_2O		
46.0	-	54.0	-18.0	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
38.4	12.5	49.1	-18.6	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
32.3	27.1	40.6	-20.8	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

30.4	31.8	37.8	-23.9	Лед+ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
-	37.1	62.9	-15.6	Лед+ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
6.4	35.4	58.2	-17.8	Лед+ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
16.1	33.5	50.4	-19.2	Лед+ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
19.9	33.1	47.0	-20.0	Лед+ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
34.0	32.1	33.9	-18.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
43.8	32.9	23.3	-5.1	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
44.9	33.2	21.9	-2.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
52.7	34.3	13.0	8.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
55.2	34.5	10.3	11.2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
56.4	34.6	9.0	15.2	$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
64.0	36.0	-	30.0	$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
74.6	-	25.4	27.8	$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
69.4	6.3	24.6	21.9	$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
64.1	14.5	21.4	17.2	$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
58.4	24.6	17.0	13.4	$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$
56.7	28.9	14.4	12.5	$\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$

Особенностью политермы растворимости изученной системы является то, что в присутствии 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония понижается растворимость трикарбамидохлората натрия, в то время как последний, наоборот, оказывает высаливающее действие на 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония. Поэтому его растворимость в присутствии трикарбамидохлората натрия понижается.

Другая особенность политермы растворимости изученной системы заключается в том, что при введении в систему насыщенного трикарбамидохлората натрия и 3-оксипиридазонат-6 триэтаноламмония

значительно понижается температура кристаллизации равновесного расплава и раствора, отвечающих за кристаллизацию трикарбамидохлората натрия.

При изучение растворимости в системе $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, изменений физико-химических свойств растворов и процессов растворения компонентов в зависимости от их массового соотношения, температуры и продолжительности процесса, позволяют установить оптимальные условия получения новых комплексно-действующих дефолиантов.

Список литературы:

- Исаев Ф.Г. Действие этаноламинов на урожайность и полагаемых растений. 12-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты, доклады и сообщения. М. 1981. - Т.6. - С. 157-158.
- Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия, 1974.- С. 768.
- Трунин. А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев: Куйбышевский политехнический институт, 1977. - 57 с.
- Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.- С. 224.

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АРИЛИРОВАНИЯ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПАРА-АМИНОФЕНОЛОМ

Аскарров Ибрагим Рахмонович

*д-р хим. наук, профессор кафедры химии Андижанского госуниверситета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: stek@inbox.ru*

Мамарахмонов Мухаматдин Хомидович

*PhD, ст. преподаватель кафедры химии Андижанского госуниверситета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: muhamatdin@mail.ru*

Тулаков Нурилло Касимович

*PhD, ст. преподаватель кафедры химии Андижанского госуниверситета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: konferensiya11@mail.ru*

Исаев Юсуп Таджимаматович

*канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры химии Андижанского госуниверситета,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: yusuffon_67@inbox.ru*

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE ARYLATION REACTION OF FERROCENYL CARBONIC ACID WITH PARA-AMINOPHENOL

Ibragim Asqarov

*Doctor of chemical science, Professor, Department of chemistry of Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

Mukhamatdin Mamarakhmonov

*PhD, Senior Lecturer, Department of chemistry of Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

Nurilla To'lov

*PhD, Senior Lecturer, Department of chemistry of Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

Yusup Isayev

*Candidate of chemical science, Senior Lecturer, Department of chemistry of Andijan State University,
Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе приведены результаты квантово-химических расчетов по изучению пространственной и электронной структуры ферроценилкарбонической кислоты и процесса реакции арилирования с учетом эффектов сольватации, удачно применяемый для исследования органометаллических соединений. Для изучения механизма реакции арилирования нами вычислены отдельные этапы модельной реакции методом DFT, результат которой по теоретическим соображениям, могут привести к различным гем- и гетеро- монофенилзамещенным продуктам. На основе анализа полученных теоретических данных и сопоставления их с экспериментальными, показана относительная стабильность продуктов реакции.

ABSTRACT

In this paper, we present the results of quantum chemical calculations to study the spatial and electronic structure of ferrocenylcarboxylic acid and the arylation reaction process, taking into account the effects of solvation, which is successfully used to study organometallic compounds. To study the mechanism of the arylation reaction, we calculated the individual stages of the model reaction by the DFT method, the result of which, theoretically, can lead to various homo- and hetero-monophenyl substituted products. Based on an analysis of the theoretical data obtained and their comparison with the experimental data, the relative stability of the reaction products is shown.

Ключевые слова: ферроценкарбоновая кислота, *n*-аминофенол, реакция арилирования, квантово-химический расчет, метод DFT-B3LYP, заряды на атомах, энергетическая стабильность, изомеры.

Keywords: ferrocenylcarboxylic acid, *p*-aminophenol, arylation reaction, quantum chemical calculation, DFT-B3LYP method, atomic charges, energy stability, isomers.

Продукты химического превращения органометаллических соединений, а именно производные ферроценкарбоновой кислоты проявляют высокую биологическую активность [4, с. 10-15]. В течении ряда лет нами получены множества новых препаратов производных ферроцена, которые успешно при-

меняются в медицинской практике и в сельском хозяйстве [1, с. 5; 3, с. 721]. В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты по изучению электронной структуры и реакционной способности ферроценкарбоновой кислоты **1** и реакции арилирования с *n*-аминофенолом (см. Рисунок 1.).

Рисунок 1. Реакции арилирования ферроценкарбоновой кислоты

В молекуле ферроценкарбоновой кислоты имеются несколько атомов углерода ароматического кольца, которые по теоретическим соображениям могут стать потенциальными реакционными центрами в реакции арилирования, продуктами которых являются различные изомерные продукты.

Для правильной оценки результатов процесса арилирования, нами рассчитаны энергетические параметры обеих реагентов **1**, **2**, с полной оптимизацией всех геометрических параметров, а также изомерные продукты замещения **3-11** в среде модельного растворителя (диэтилового эфира). Полные энергии продуктов, относительно **4** показывает, что самыми стабильными соединениями являются **5**,

7 и **10** и имеют порядок **5>10>7**. Обе гетерозамещенные продукты **7** и **10** менее стабильны на $dE=1.112$ и 0.884 ккал/моль соответственно чем гомо-замещенного продукта **5**. В соединении **7** фенильная и карбоксильные группы находятся в близком расстоянии, в положениях C1 и C1' у соседних ароматических колец. Именно поэтому, по нашему мнению, свободное вращение вокруг ординарной связи C1-C7 и C1'-C10 создает благоприятное условие для образования ВМВС между этими функциональными группами, нежели в соединениях **8**, **9**, **10** и **11**, в связи пространственной отдаленности замещенных функциональных групп.

Таблица 1.

Вычисленные по методу DFT/B3LYP/6-31G(d) полные и относительные энергии соединений

Соединение	Еп, а.е.	Еп, ккал/моль-1	ΔЕп, ккал/моль ⁻¹	Дипольный момент, D
1	-1829,726	-1148172		2,6398
2	-306,4059	-192272,7		5,0172
3*	-2144,948	-1345976	0	4,0252
4	-2144,951	-1345978	-1,609312	1,1298
5	-2144,962	-1345985	-8,719716	3,7426
6	-2144,952	-1345979	-2,654518	4,81
7	-2144,96	-1345984	-7,607938	6,3503
8	-2144,951	-1345978	-1,758515	2,2459
9	-2144,956	-1345982	-5,144848	3,2136
10	-2144,961	-1345984	-7,835724	3,4317
11	-2144,957	-1345982	-5,206312	4,9571

*- Здесь полная энергия соединения **3** принята за начала отсчета ($E_3 = -1345976,478$ ккал/моль) относительно других продуктов реакции.

В таблице 2 приведены оптимизированные геометрические данные и распределение электронных зарядов на атомах соединений. Согласно полученным данным, в замещенном кольце молекулы субстрата **1** максимальные отрицательные заряды несут атомы C3, C4 с значениями $q = -0,230e$ и $-0,218e$ соответственно; а в незамещенном кольце атомы C2' и C5' несут почти одинаковые электронные заряды $q = -0,236e$.

При изучении реакции арилирования определяющим фактором направления, атакующего электрофила-гидроксифенолового ($PhOH^+$) катиона в отношении субстрату является величина разности значения ГО последнего. Нами вычисленная разность энергий ГО ферроценилкарбоновой кислоты, равна $dE_{HOMO-LUMO} = -0,09993$ эВ. Поэтому можно предположить, что реакция арилирования является зарядово-контролируемым, т. е. электрофил в большей степени должен замещаться к атомам, имеющие относительно высокие электронные заряды. В молекуле субстрата **1**, максимальные электронные заряды сосредоточены у атомов C3 и C4 равной $q = -0,23e$ и $-0,215e$ у замещенного, а также на атомах C2' и C5' ($q = -0,24e$) незамещенного кольца. Поэтому, по мнению авторов, в ходе реакции, такая малая разница в значениях заряда на потенциально реакционных центрах ароматического кольца субстрата приводит к тому, что наряду с гомозамещенными продуктами

может образоваться и гетерозамещенные ее аналоги. Образование смесей гомо- и гетерозамещенных продуктов подтверждает еще тот факт, что в ИК-спектре возможных продуктов обнаруживаются свойственные сигналы для вышесказанных продуктов реакции.

Вследствие высокого значения зарядов на атомах C2' и C5' чем на атомах C3 и C4 дает возможность сделать вывод о том, что выход гетероаннулярных продуктов реакции (**7** и **10**) должны быть немного больше, чем гомоаннулярных (**5**). Согласно нашим расчетам, образование продукта **4** является энергетически невыгодной. Пространственно удобное, близкое расположения замещенных групп в соединении **7**, а также возможность свободного вращения карбоксильного и гидроксифенильного фрагментов вокруг связей C1-C7 и C2'-C10 соответственно, может привести к образованию внутримолекулярной ВС, такая возможность, например, в соединении **10** является маловероятной. Также в литературе известно, что при электрофильном замещении ферроценкарбоновой кислоты, например, при сульфировании реакция идет преимущественно в свободное пятичленное кольцо.

В масс-спектре полученных соединений (Масс-спектрометр PerkinElmer AxION 2 TOF MS (США)) имеется молекулярный пик равной $m/z = 322$, который соответствует монозамещенным производным **3-11**.

Рисунок 2. Масс-спектр полученных производных

Для подтверждения образования монозамещенных продуктов удобно пользоваться данными ИК-спектров. В ИК-спектре (ИК-Фурье спектрометр Perkin Spectrum Версия 10.4.2. США) исходного соединения имеются сигналы равные $\nu=1000\text{ см}^{-1}$ и 1105 см^{-1} , свойственные плоским деформационным колебаниям С-Н связи цикlopentadiенильного кольца и симметричным колебаниям цикlopentadiенильного кольца, соответственно. В ИК-спектре соединения **5**, эти полосы поглощения четко отмечают. Например, согласно вычисленным нами по методу

B3LYP/6-31G, ИК-спектре соединения **5**, наблюдаются пики равные 1018 см^{-1} и 1104 см^{-1} , свойственные незамещенному цикlopentadiенильному кольцу. Наоборот, ИК-спектре соединений **7** и **10** (см. табл.) эти сигналы исчезают. Так, исчезновение этих полос и образования новых полос поглощения в областях 1086 см^{-1} , 1059 см^{-1} в этих соединениях, еще раз подтверждает о замещении гидроксифенолом свободного ароматического кольца ферроценкарбонной кислоты, т. е. образования гетерозамещенного продукта.

Таблица 2.

Полосы поглощения исходных соединений и продуктов

Соедин.	ν , эксперимент	ν , теоретически	лит. [4]
1	1000, 1105	1018	1005, 1105
5	1000, 1105	1018, 1104	1005, 1105
7	-	1086	1030, 1150
10	-	1059	1030, 1150

В спектре поглощения соединения **1** и **5**, наблюдаются полосы поглощения в области 1000 см^{-1} и 1105 см^{-1} идентичные для колебаний незамещенного ароматического кольца, а также полосы поглощения в области $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ [2, с. 85-86], подтверждает образования гетерозамещенного продукта. Эти про-

дукты по нашим мнениям соответствует соединениям **7** и **10**, которые образуются наряду с гомозамещенными аналогами арилирования. Нужно отметить удачность применения расчетных программ Gaussian для исследования процессов арилирования ферроценновых производных [5, Р. 167; 6, Р. 65].

Список литературы:

1. Аскаров И. Р. Производные ферроцена. Фергана, 1999, 7 с.
2. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии. М.: Изд. МГУ. 1979.- 240 с.
3. Мамарахмонов М.Х., Бельский Л.И., Джураев А.М., Чувылкин Н.Д., Аскаров И.Р. // Изв. АН. Сер. хим.- 2017.- № 4.- С. 721-723.
4. Перевалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганической химии. Железоорганические соединения. Ферроцен.- М.: Наука, 1985.- 109 с.
5. Martha M. Flores-Leonar, Rafael Moreno-Esparza, Victor M. Ugalde-Saldivar, Carlos Amador-Bedolla. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2017. - Vol. 1099. – P. 167–173.
6. Mauricio Yanez-S, Sergio A. Moya, Cesar Zuniga, Gloria Cardenas-Jiron. // Computational and Theoretical Chemistry. – 2017. - Vol. 1118. – P. 65–74.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ**

№ 9(51)
Сентябрь 2018

Свидетельство о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77 – 66239 от 01.07.2016
Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 55878 от 07.11.2013

Подписано в печать 05.09.18. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 2,75. Тираж 550 экз.

Издательство «МЦНО»
125009, Москва, Георгиевский пер. 1, стр.1, оф. 5
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3